

⑤1

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

C 07 d, 51/42

A 01 n, 9/22

Bu

DEUTSCHES



PATENTAMT

⑤2

Deutsche Kl.:

12 p, 7/01

45 I, 9/22

⑩

⑪

# Offenlegungsschrift 2223 644

②1

Aktenzeichen: P 22 23 644.8

②2

Anmeldetag: 15. Mai 1972

④3

Offenlegungstag: 30. November 1972

Ausstellungspriorität: —

③0

Unionspriorität

③2

Datum: 17. Mai 1971

③3

Land: Schweiz

③1

Aktenzeichen: 7229-71

⑤4

Bezeichnung: Mittel zur Beeinflussung des Pflanzenwachstums

⑥1

Zusatz zu: —

⑥2

Ausscheidung aus: —

⑦1

Anmelder: CIBA-Geigy AG, Basel (Schweiz)

Vertreter gem. § 16 PatG: Zumstein sen., F., Dr.; Assmann, E., Dr.; Koenigsberger, R., Dr.;  
Holzbauer, R., Dipl.-Phys.; Zumstein jun., F., Dr.; Patentanwälte,  
8000 München

⑦2

Als Erfinder benannt: Fischer, Hans-Peter, Dr., Bottmingen (Schweiz)

DT 2223644

Dr. F. Zumstein sen. - Dr. E. Assmann  
Dr. R. Koenigsberger - Dipl. Phys. R. Holzbauer  
Dr. F. Zumstein jun.  
Patentanwälte  
8 München 2, Bräuhausstraße 4/III 5-7512/+

Mittel zur Beeinflussung des Pflanzenwachstums

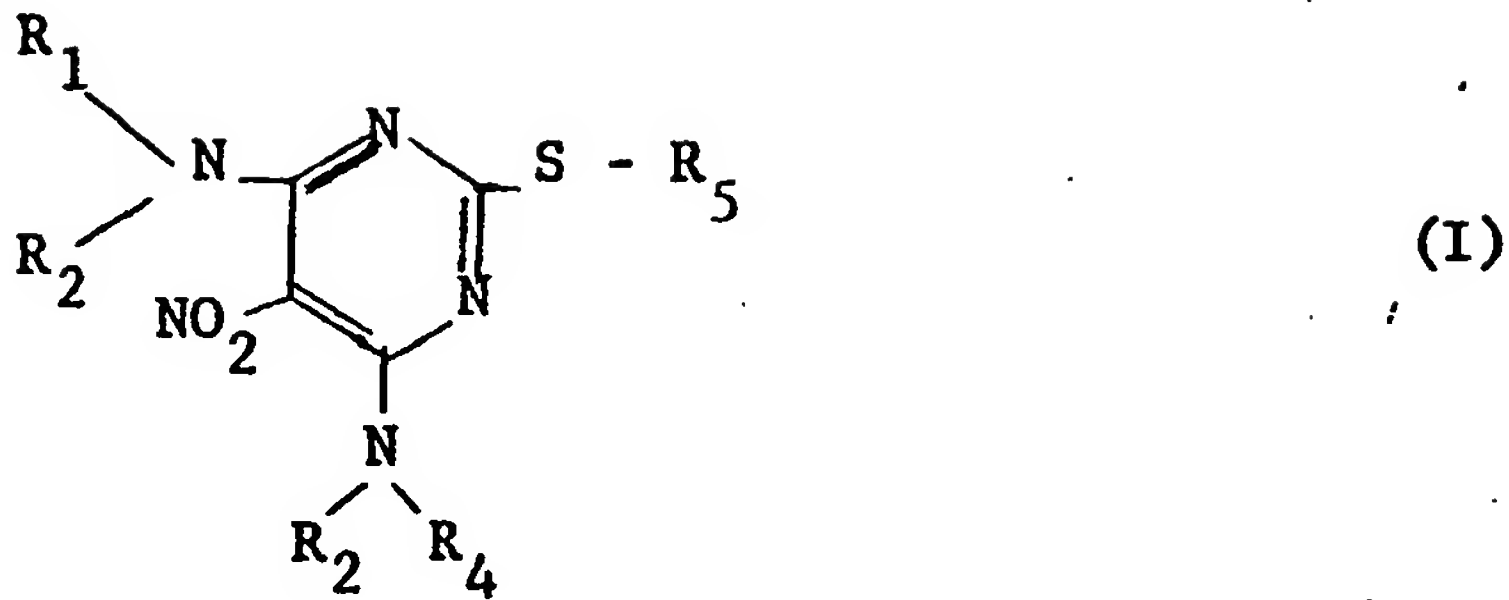
Die vorliegende Erfindung betrifft Pyrimidin-Derivate und Verfahren zur ihrer Herstellung sowie pflanzenbeeinflussende Mittel, die diese Pyrimidin-Derivate als Wirkstoffe enthalten.

Bestimmte 2,4-Bis(subst.amino)-pyrimidine werden in der französischen Patentschrift Nr. 1,572,620 als Fungizide und Insektizide beschrieben. In der niederländischen Auslegeschrift Nr. 68.14057 werden substituierte Pyrimidine genannt, die fungizide Wirkung vor allem gegen phytopatogene Pilze an Obst- und Gemüsepflanzen aufweisen.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass die neuen 5-Nitropyrimidine der Formel I sowie ihre Additions-salze oder ihre durch Quaternierung gewonnenen Salze den Pflanzenstoffwechsel zu beeinflussen vermögen, ohne aufgelaufene Pflanzen nennenswert im Sinne eines Nachauflauf-Herbizids zu schädigen:

209849/1223

2223644



In dieser Formel bedeuten:

- $R_1$  einen Alkyl-Rest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, einen Alkenyl-Rest oder Alkinyl-Rest mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen, einen Alkoxyalkyl-, Alkylaminoalkyl-, Trialkylammonio-alkyl-Rest, einen Hydroxyalkyl- oder Cyanoalkyl-Rest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, einen Cycloalkyl-Rest mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen,
- $R_2$  und  $R_3$  unabhängig voneinander je Wasserstoff oder einen niederen Alkyl-Rest,
- $R_4$  Wasserstoff, einen niederen Alkyl-Rest, einen Cycloalkyl-Rest mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen
- und die Symbole-Paare
- $R_1$  und  $R_2$  und/oder  $R_3$  und  $R_4$  weiterhin zusammen ein Polymethylenbrückenglied, in dem eine Methylen-Gruppe durch Sauerstoff, Stickstoff oder die Gruppe  $>N - R'$  ersetzt sein kann, in der  $R'$  für einen niederen Alkylrest steht,
- $R_5$  einen niederen Alkylrest.

209849/1223

Unter Alkyl-Resten bzw. unter niederen Alkyl-Resten sind in Formel I geradkettige oder verzweigte Reste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen zu verstehen, wie z.B. Methyl-, Aethyl-, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, sec. Butyl, tert. Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, und die Isomeren der  $C_5$  - und  $C_6$  - Alkylreste. Die niederen geradkettigen oder verzweigten Alkylreste mit 1 bzw. 2 bis 6 Kohlenstoffatomen bilden auch den Alkylteil von Alkoxy-, Alkylthio-, Dialkylamino-, Alkylamino-, Trialkylammonio-Substituenten. Unter Alkenyl-Resten werden in Formel I geradkettige oder verzweigte Reste mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen verstanden, z.B. Propenyl-, Butenyl-, Pentenyl-Reste, bevorzugt sind der Allyl-, Methallyl, 3-Methyl-butenyl- oder n-Butenyl-Rest. Alkinyl-Reste weisen vorzugsweise 3 bis 5 Kohlenstoffatome in gerader Kette auf, bevorzugt sind Propinyl- und Butinyl-Reste, wie der 2-Propinyl- oder ein durch niederes Alkyl substituierter Propinyl-Rest. Als Cycloalkyl-Reste mit 3 bis 6 Ringkohlenstoffatomen sind z.B. Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl zu nennen. Diese Ringe können durch Methyl oder Aethyl substituiert sein.

Ein durch die Symbolpaare  $R_1/R_2$  und  $R_3/R_4$  mit dem benachbarten Stickstoffatom gebildeter Heterocyclus weist 3 resp. 5 bis 7 Ringglieder auf. Solche Heterocyclen sind beispielsweise Aziridin, Pyrrolidin, Piperidin, Hexahydroazepin, Piperazin, N-Methylpiperazin und N-Phenyl-piperazin oder Morphin.

Unter Additionssalzen sind die Salze mit anorganischen und organischen starken Säuren zu verstehen, vorzugsweise Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Fluorborsäure ( $HF_4$ ), Perchlorsäure, Methyl- oder Aethylschwefelsäure, Halogenbenzoesäuren,

2223644

Trichloressigsäure und aromatische Sulfonsäuren, wie Methansulfonsäure oder p-Toluolsulfonsäure. Für die Bildung von quaternären Salzen der Pyrimidin-Derivate der Formel I, in denen  $R_1$  einen Trialkylammonio-alkyl-Rest darstellen, kommen die entsprechenden Anionen anorganischer oder organischer Säuren der genannten Art sowie schwache Säuren wie Naphtoesäure, Benzoesäure, Essigsäure, Aminoessigsäure, Propionsäure, Halogenpropionsäure, aliphatische Dicarbonsäuren z.B. Oxalsäure, Weinsäure oder Maleinsäure in Frage.

Bevorzugt sind jene Verbindungen der Formel I und ihre Salze, worin

$R_1$  einen Alkylrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen  
einen Cycloalkylrest mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen oder einen Alkenyl- oder Alkynylrest mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen darstellt,

$R_2$  Wasserstoff bedeutet,

$R_3$  Wasserstoff oder eine Methylgruppe darstellt,

$R_4$  für Wasserstoff, die Methyl-, Aethyl- oder Isopropylgruppe steht, und

$R_5$  eine Methyl- oder Aethylgruppe bedeutet.

Besonders wichtig sind als Voraufbau-Herbizide diejenigen Vertreter der Formel I und ihre Salze, bei denen  $R_1$  verzweigte Alkylgruppen mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen darstellt

$R_2$  und  $R_3$  Wasserstoff bedeuten,

$R_4$  für die Aethyl- oder Isopropylgruppe steht und

$R_5$  eine Methylgruppe bedeutet.

2223644

Die in den erfindungsgemässen Mitteln enthaltenen Wirkstoffe beeinflussen das Pflanzenwachstum in verschiedener Weise. So hemmen, verzögern oder unterbinden sie in erster Linie die Keimung. Die Pyrimidin-Derivate der Formel I sind in den üblichen Aufwandmengen, wie erwähnt, praktisch nicht phytotoxisch gegenüber den aufgelaufenen Pflanzen, hemmen aber das Längenwachstum bei verschiedenen Pflanzenarten. Bei sehr hohen Dosierungen von über 10 kg AS/ha können die Pflanzen auch nach dem Auflaufen unterschiedlich geschädigt werden und sogar eingehen. Die Wirkstoffe der Formel I besitzen auch fungizide, insbesondere pflanzenfungizide Wirkung.

Die neuen Mittel sind besonders zur Behandlung von Getreide und Rasen geeignet. Bei Getreide wird das Längenwachstum vermindert, ohne dass eine Reduktion des Ernteertrages beobachtet wird. Behandelt man beispielsweise aufgelaufene Pflanzen von Sommerweizen, Roggen, Hafer und Reis (Pflanzen im 2-Blattstadium) mit 0,05% igen Dispersionen folgender Wirkstoffe:

2-Methylthio-4-äthylamino-5-nitro-6-methylamino-pyrimidin

2-Methylthio-4-isopentylamino-5-nitro-6-methylamino-pyrimidin

2-Methylthio-4,6-bis-äthylamino-5-nitro-pyrimidin,

2-Methylthio-4-cyanomethylamino-5-nitro-6-äthylamino-pyrimidin

2-Methylthio-4-tert.butylamino-5-nitro-6-äthylamino-pyrimidin

2-Methylthio-4-(2'-pentylamino)-5-nitro-6-äthylamino-pyrimidin

2-Methylthio-4-(3'-pentylamino)-5-nitro-6-äthylamino-pyrimidin

2-Methylthio-4-(sec.butylamino)-5-nitro-6-isopropylamino-pyrimidin

209849/1223

1. 2-Methylthio-4-propylamino-5-nitro-6-isopropylamino-pyrimidin

2-Methylthio-4-äthylamino-5-nitro-6-[3'-(2',4'-dimethyl)-pentylamino]-pyrimidin

2-Methylthio-4-äthylamino-5-nitro-6-[2'-(3'-methyl)-pentylamino]-pyrimidin

2-Methylthio-4,6-bis (isopropylamino)-5-nitro-pyrimidin

2-Methylthio-4-äthylamino-5-nitro-6-n-propylamino-pyrimidin

2-Methylthio-4-äthylamino-5-nitro-6-sec-butylamino-pyrimidin

2-Methylthio-4-äthylamino-5-nitro-6-cyclopropylamino-pyrimidin

2-Methylthio-4-äthylamino-5-nitro-6-isoamylamino-pyrimidin

2-Methylthio-4-äthylamino-5-nitro-6-allylamino-pyrimidin

2-Methylthio-4-dimethylamino-5-nitro-6-cyclopropylamino-pyrimidin

2-Methylthio-4-isopropylamino-5-nitro-6-(3'-pentylamino)-pyrimidin,

so erhält man nach 21 Tagen eine 50-60%ige Hemmung des Längenwachstums. Die Pflanzen sind kräftig und dunkelgrün. Gleichartige Ergebnisse erhält man bei Zierpflanzen z.B. Impatiens spp. und Soja mit 0,1%igen Wirkstoffdispersionen. Der Zustand der Versuchspflanzen ist ebenfalls sehr gut. Bei Behandlung von bestehenden Rasenkulturen wird das Längenwachstum der Rasengräser verzögert, die Bestockung erhöht. Rasenkräuter, wie z.B. die sich stark und schnell



versamende *Poa annua*, Löwenzahn, Wegericharten, Disteln etc., werden am Auskeimen und Auflaufen sehr stark gehemmt und so gut aus bestehenden Rasenkulturen entfernt. Die Hemmung des Längenwachstums liegt bei einer Rasenmischung bestehend aus *Poa pratensis*, *Festuca ovina*, *Festuca rubra* und *Lolium* zwischen 30 bis 70% (Aufwandmenge 5 kg/ha ).

Ferner können die neuen Wirkstoffe bzw. entsprechende Mittel auch als Wachstumsregulatoren zur Verminderung des Fruchtansatzes oder zur Ausdünnung von Fruchtbehang, zur Frucht ablösung oder zur Verzögerung der Blüten sowie als Defolianten und zur Verhinderung unerwünschter Geiztriebbildung (Tabak, Tomaten, Zierpflanzen, Weinreben u.a.) eingesetzt werden. Hervorzuheben ist besonders der Einsatz zur Austriebshemmung bei lagernden Knollen, beispielsweise bei Zierpflanzenknollen, bei Kartoffeln oder bei Zwiebeln. Nitro-pyrimidine der Formel I verleihen in geringen Dosen einer behandelten Pflanze grössere Unempfindlichkeit gegen Trockenheit, Frost und stärkeren Salzgehalt im Erdboden.

Vor allem können die neuen Mittel aber als Vorauf-  
Herbizide in verschiedensten Kulturpflanzungen, wie Getreide, Mais, Reis, Baumwolle, Soja, Sorghum, Zuckerrüben, Kartoffeln, Bohnen, Erdnuss etc. eingesetzt werden. Die Aufwandmengen sind verschieden und vom Applikationszeitpunkt abhängig. Sie liegen zwischen 0,1 und 5 kg Wirkstoff pro Hektar bei Applikation vor dem Auflaufen der Pflanzen und für die Behandlung von bestehenden Rasenkulturen vorzugsweise bis zu 4 kg pro Hektar. Um eine Verunkrautung z.B. von Eisenbahndämmen, Fabrikanlagen und Strassen etc. zu verhindern, setzt man gewöhnlich bis zu 5 kg Wirkstoff pro Hektar ein.



Herbizide Wirkung bei Applikation der Wirkstoffe vor dem  
Auflaufen der Pflanzen (preemergence-Applikation)

- a) Die Wirkstoffe werden mit Komposterde in einer Konzentration von 60 mg Wirkstoff pro Liter Erde vermischt. In diese Erde werden folgende Testpflanzen eingesät (Saatschalen):

*Solanum Lycopersianum*

*Setaria italica*

*Avena sativa*

*Lolium perenne*

*Sinapis alba*

Anschliessend werden die Saatschalen bei 22° bis 25° und 50 bis 70% relativer Luftfeuchtigkeit im Gewächshaus gehalten. Nach 20 Tagen wird der Versuch ausgewertet. Die Bonitierung erfolgt nach folgendem Index:

1 = Pflanzen abgestorben

2-4 = Zwischenstufen der Schädigung

9 = Pflanzen ungeschädigt (Kontrolle)

- = nicht geprüft

W i r k s t o f f :	Solanum Lycopers.	Setaria italica	Avena sativa	Lolium perenne	Sinapis alba	Vicia sativa	Stellaria media
2-Methylthio-4,6-bis-propylamino-5-nitro-pyrimidin	5	2	5	2	3	-	-
2-Methylthio-4-ethylamino-5-nitro-6-amino-pyrimidin	2	1	3	1	2	-	-
2-Methylthio-4-isopropylamino-5-nitro-6-methylamino-pyrimidin	3	2	4	3	3	-	-
2-Methylthio-4-sec-butylamino-5-nitro-6-methylamino-pyrimidin	3	2	4	4	4	-	-
2-Methylthio-4,6-bis-cyclopropylamino-5-nitro-pyrimidin	2	2	2	2	2	-	-
2-Methylthio-4-ethylamino-5-nitro-6-dimethylamino-pyrimidin	2	2	2	2	2	-	-
2-Methylthio-4-isopropylamino-5-nitro-6-dimethylamino-pyrimidin	2	1	2	1	3	-	-
2-Methylthio-4-isobutylamino-5-nitro-6-dimethylamino-pyrimidin	2	2	3	5	4	-	-
2-Methylthio-4,6-bis-sec-butylamino-5-nitro-pyrimidin	4	2	5	2	-	-	-
2-Methylthio-4-ethylamino-5-nitro-6-sec-butylamino-pyrimidin	2	1	2	1	2	2	1
2-Methylthio-4-ethylamino-5-nitro-6-(pentyl-3'-amino)-pyrimidin	2	1	2	2	2	-	1
2-Methylthio-4-isopropylamino-5-nitro-6-(pentyl-3'-amino)pyrimidin	3	1	2	1	4	-	1

2223644

- 9 -

- b) Unmittelbar nach der Einsaat der Testpflanzen werden die Wirkstoffe als wässrige Suspension, erhalten aus einem 25%igen Spritzpulver auf die Erdoberfläche appliziert. Dann werden die Saatschalen bei 22° - 23° und 50 - 70 % relativer Luftfeuchtigkeit gehalten. Nach 28 Tagen wird der Versuch ausgewertet. Als Testpflanzen wurden verwendet:

Unkräuter: Poa trivialis  
Lolium multiflorum  
Alopecurus myosuroides  
Digitaria sanguinalis  
Amaranthus docendens  
Setaria italica  
Echinochloa crus galli  
Rottboellia exalt.

Kulturpflanzen: Soja (Glycine hyspida)  
Baumwolle (Gossypium herbaccara)  
Mais (Zea Mais)  
Weizen (Triticum vulgare)  
Hafer (Avena sativa)  
Reis (Oryza)  
Zuckerrübe (Beta)  
Sorghum hybridum

Die jeweiligen Aufwandmengen in diesem Versuch finden sich in den folgenden Tabellen.

Die Bonitierung erfolgt nach dem unter Versuch a) angegebenen Index.

Wirkstoff:	Aufwandmenge in kg/ha	Poa trivialis	Lolium multiflorum	Alopecurus myosuroides	Digitaria sanguinalis	Amaranthus docendens	Setaria italica	Echinochloa crus galli	Rottboellia exalt.
2-Methylthio-4,6-bis-isopropylamino-5-nitro-pyrimidin	4 2 1	1 1 1	2 2 5	2 2 -	1 2 2	2 2 5	2 3 4	2 2 3	1 1 1
2-Methylthio-4-sec-butylamino-5-nitro-6-äthylamino-pyrimidin	4 2 1	1 1 1	2 3 3	2 3 5	1 2 2	2 2 2	2 2 2	2 2 2	1 1 1
2-Methylthio-4-äthylamino-5-nitro-6-cyclopropylamino-pyrimidin	4 2 1	1 1 2	1 2 4	2 3 5	2 2 3	2 2 2	2 2 3	2 2 5	1 1 1
2-Methylthio-4-isopropylamino-5-nitro-6-äthylamino-pyrimidin	4 2 1	1 1 -	1 2 5	2 4 -	3 4 5	2 3 4	- - -	- - -	1 1 1
2-Methylthio-4,6-bis-äthylamino-5-nitro-pyrimidin	4 2 1	1 1 1	2 3 5	2 3 3	2 2 3	2 3 4	- - -	- - -	1 1 1
2-Methylthio-4-propylamino-5-nitro-6-äthylamino-pyrimidin	4 2 1	1 1 5	2 2 5	2 3 4	- - -	2 2 3	- - -	- - -	1 1 1
2-Methylthio-4-äthylamino-5-nitro-6-methylamino-pyrimidin	4 2 1	1 1 3	- - -	- - -	2 2 5	2 2 5	2 2 3	- - -	1 1 1
2-Methylthio-4-äthylamino-5-nitro-6-(pentyl-3'-amino)-pyrimidin	4 2 1	- - -	2 5 8	1 1 2	1 1 1	1 1 1	1 1 1	1 1 1	2 8 8
2-Methylthio-4-isopropylamino-5-nitro-6-(pentyl-3'-amino)-pyrimidin	4 2 1	- - -	2 2 4	2 2 2	1 2 2	1 2 2	1 1 2	1 1 1	1 2 2

W i r k s t o f f:	Aufwand- menge in kg/ha	Soja	Baumwolle	Mais	Weizen	Hafer	Trocken- Reis	Zucker- rübe
2-Methylthio-4,6-bis-isopropyl- amino-5-nitro-pyrimidin	4 2 1	9 9 9	9 9 9	- - -	8 8 9	- - -	- - -	- - -
2-Methylthio-4-sec-butylamino- 5-nitro-6-äthylamino-pyrimidin	4 2 1	9 9 9	9 9 9	- 8 8	- - 8	8 9 9	7 7 8	- - 6
2-Methylthio-4-äthylamino- 5-nitro-6-cyclopropylamino- pyrimidin	4 2 1	8 9 9	9 9 9	8 8 9	8 9 9	8 9 9	- - -	- - -
2-Methylthio-4-isopropylamino- 5-nitro-6-äthylamino-pyrimidin	4 2 1	8 9 9	8 9 9	7 8 8	8 9 9	7 8 9	- - -	- - -
2-Methylthio-4,6-bis-äthylamino- 5-nitro-pyrimidin	4 2 1	9 9 9	8 9 9	8 8 9	7 8 8	8 8 8	- - -	- - -
2-Methylthio-4-propylamino- 5-nitro-äthylamino-pyrimidin	4 2 1	7 8 9	7 8 8	7 8 8	8 9 9	- - -	- - -	- - -
2-Methylthio-4-äthylamino- 5-nitro-6-methylamino-pyrimidin	4 2 1	9 9 9	9 9 9	7 7 8	7 9 9	7 8 9	- - -	- - -
2-Methylthio-4-äthylamino-5- nitro-6-(pentyl -3'-amino)- pyrimidin	4 2 1	8 8 9	9 9 9	7 8 9	8 8 9	8 7 8	- 8 8	- 7 -
2-Methylthio-4-isopropylamino- 5-nitro-6-(pentyl -3'-amino)- pyrimidin	4 2 1	7 7 7	7 7 9	- 6 7	- 7 7	- - 7	- - 5	- 6 8

Entsprechend Methode b) werden auch die folgenden Verbindungen geprüft. In der folgenden Tabelle stehen die Wirkungsnoten bei Aufwandmengen von 4 kg A.S./ha vor dem Komma, diejenigen bei Aufwandmengen von 2 kg A.S./ha hinter dem Komma.

ORIGINAL INSPECTED

209849/1223

08101-001 100140

	2223644												
Rottboellia exelt.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Echinocloa crusgalli	3,7	2,3	1,3	4,7	2,2	1,5	2,2	2,2	2,6	2,8	2,7	3,7	2,4
Setaria italica	3,4	2,7	1,1	8,8	2,3	2,7	2,2	2,7	2,7	6,7	2,6	2,7	1,1
Amaranthus spez.	2,2	5,7	2,2	3,4	2,2	2,3	2,2	2,7	3,3	4,6	3,4	2,3	2,2
Digitaria sanguin.	3,3	3,3	1,2	3,8	1,1	3,4	2,2	2,2	2,5	2,7	3,4	1,7	1,1
Alopecurus myos.	2,3	8,8	2,2	6,7	1,2	2,4	9,9	9,9	3,6	7,7	8,8	8,8	1,1
Lolium multiflorum	2,2	9,9	9,9	8,9	3,8	1,2	9,9	7,8	8,8	8,9	9,9	9,9	1,3
Poa trivialis	1,1	3,9	-	5,6	1,1	1,1	1,3	2,3	1,2	6,6	3,5	7,9	1,1
Hafer Avena	3,4	8,8	8,9	9,9	9,9	7,8	9,9	9,9	8,8	9,9	9,9	8,9	9,9
Weizen Triticum	8,9	8,8	8,9	9,9	9,9	8,9	9,9	9,9	8,8	8,9	9,9	8,9	9,9
Mais Zea	7,8	9,9	8,9	9,9	8,8	6,8	8,9	9,9	9,9	8,8	8,8	8,9	8,9
Sorghum hybridum	7,8	-	7,8	8,9	2,8	8,9	8,9	9,9	6,7	7,7	8,8	7,9	2,3
Trockenreis Oryza	8,7	9,9	8,9	8,9	7,7	8,9	9,9	9,9	9,9	8,9	9,9	9,9	7,7
Wasserreis Oryza	3,6	8,9	8,9	8,9	3,4	6,6	9,9	9,9	4,8	8,9	9,9	8,9	2,3
Soja Glycine	7,8	9,9	8,8	9,9	2,8	8,9	6,6	6,7	9,9	8,9	9,9	8,8	2,4
Baumwolle	7,8	-	8,8	-	9,9	8,9	2,7	5,5	9,9	8,9	9,9	9,9	9,9
Beta Zuckerrübe	8,8	9,9	8,9	7,7	9,9	4,7	9,9	9,9	9,9	8,8	9,9	8,8	3,3
Verb. Nr.	4	6	9	10	12	15	22	23	25	26	27	28	29
	209849/1223												

ORIGINAL INSPECTED



2223644

Rottboellia exelt.	-	-	-	-	-	-	-	-	7.8	-	-	-	-	-
Echinocloa crusgalli	2,6	2,3	1,2	1,4	2,2	2,2	1,8	1,2	1,1	1,1	2,2	1,1	2,7	2,3
Setaria italica	1,2	2,3	2,3	2,7	2,3	2,3	7,9	2,2	1,1	1,1	2,2	1,2	3,7	2,4
Amaranthus spez.	2,2	3,8	6,8	5,8	2,5	1,1	7,9	2,3	1,2	2,2	2,2	2,3	6,6	4,9
Digitaria sanguin.	1,1	1,2	2,3	2,8	1,2	1,1	2,7	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	2,2	2,3
Alopecurus myos.	2,2	2,2	2,3	3,8	2,2	2,2	2,7	9,9	2,3	1,1	1,1	1,2	2,2	2,3
Lolium multiflorum	9,9	8,9	9,9	9,9	2,2	1,2	9,9	9,9	2,3	7,2	9,9	9,9	8,8	9,9
Poa trivialis	1,1	1,1	1,2	1,7	1,1	1,1	2,6	-	-	-	-	-	-	-
Hafer Avena	8,9	9,9	9,9	9,9	3,4	8,8	9,9	9,9	4,8	6,7	8,8	8,9	9,9	8,9
Weizen Triticum	8,9	9,9	8,9	9,9	8,9	8,8	9,9	9,9	8,9	8,9	9,9	8,9	9,9	9,9
Mais Zea	3,8	9,9	7,8	9,9	5,6	9,9	8,9	8,9	8,9	2,5	9,9	9,9	9,9	8,9
Sorghum hybridum	9,9	9,9	9,9	8,8	2,3	6,8	8,9	9,9	7,7	2,2	8,8	8,8	7,8	8,8
Trockenreis Oryza	8,9	9,9	8,8	8,9	3,8	2,3	9,9	7,8	7,8	8,8	4,8	7,9	8,8	7,7
Wasserreis Oryza	7,8	9,9	8,8	7,9	3,7	5,5	7,8	6,6	4,7	2,4	7,8	6,7	6,8	7,8
Soja Glycine	2,8	9,9	9,9	9,9	9,9	9,9	9,9	9,9	9,9	8,9	8,8	9,9	8,9	9,9
Baumwolle	9,9	8,9	9,9	8,9	9,9	9,9	9,9	9,9	9,9	9,9	7,8	7,8	9,9	8,8
Beta Zuckerrübe	3,7	9,9	9,9	9,9	9,9	2,9	4,9	9,9	3,8	7,7	9,9	9,9	9,9	8,8
Verb. Nr.	30	31	32	33	38	45	47	48	49	52	53	54	55	56

209849/1223

ORIGINAL INSPECTED

Rottboellia exelt.	-	-	-	-	-	-	7,7	9,9	2,9
Echinocloa crusgalli	1,2	1,2	2,7	3,5	2,4	1,6	1,1	9,9	9,9
Setaria italica	2,2	1,2	4,4	2,2	1,1	2,4	1,2	1,3	3,3
Amaranthus spez.	2,2	1,2	9,9	8,9	3,4	4,5	2,2	2,3	2,2
Digitaria sanguin.	2,4	1,2	1,2	1,1	1,1	1,2	1,1	1,1	1,2
Alopecurus myos.	1,2	1,1	8,9	2,9	3,7	3,3	3,7	9,9	9,9
Lolium multiflorum	9,9	9,9	9,9	9,9	8,9	2,8	4,7	8,9	8,8
Poa trivialis	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Hafer Avena	9,9	9,9	9,9	9,9	9,9	2,8	7,9	9,9	9,9
Weizen Triticum	9,9	9,9	9,9	9,9	8,9	7,9	8,9	9,9	9,9
Mais Zea	9,9	8,9	8,9	9,9	9,9	8,8	8,9	8,9	9,9
Sorghum hybridum	7,8	7,8	9,9	8,9	9,9	7,8	8,8	9,9	8,9
Trockenreis Oryza	4,9	8,8	7,8	8,9	7,9	8,9	6,4	9,9	8,9
Wasserreis Oryza	3,7	4,7	8,9	8,9	7,8	7,8	3,6	8,9	9,9
Soja Glycine	9,9	9,9	8,9	8,8	8,9	8,8	8,9	9,9	9,9
Baumwolle	9,9	7,8	9,9	9,9	9,9	8,2	9,9	7,9	9,9
Beta Zuckerrübe	7,8	3,7	9,9	8,9	8,8	7,8	8,8	9,9	4,4
Verb. Nr.	57	58	59	60	61	62	66	76	81

209849/1223

Die Herstellung erfindungsgemässer Mittel erfolgt in an sich bekannter Weise durch inniges Vermischen und Vermahlen von Wirkstoffen der allgemeinen Formel I mit geeigneten Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Zusatz von gegenüber den Wirkstoffen inerten Dispersions- oder Lösungsmitteln. Die Wirkstoffe können in den folgenden Aufarbeitungsformen vorliegen und angewendet werden:

feste Aufarbeitungsformen: Stäubemittel, Streumittel, Granulate, Umhüllungsgranulate, Imprägnierungsgranulate und Homogengranulate;

in Wasser dispergierbare Wirkstoffkonzentrate: Spritzpulver, (wetable powder), Pasten, Emulsionen;

flüssige Aufarbeitungsformen: Lösungen.

Zur Herstellung fester Aufarbeitungsformen (Stäubemittel, Streumittel, Granulate) werden die Wirkstoffe mit festen Trägerstoffen vermischt. Als Trägerstoffe kommen zum Beispiel Kaolin, Talkum, Bolus, Löss, Kreide, Kalkstein, Kalkgrits, Ataclay, Dolomit, Diatomeenerde, gefällte Kieselsäure, Erdalkalisilikate, Natrium- und Kaliumaluminiumsilikate (Feldspäte und Glimmer), Calcium- und Magnesiumsulfate, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoff, gemahlene pflanzliche Produkte, wie Getreidemehl, Baumrindemehl, Holzmehl, Nusschalenmehl, Cellulosepulver, Rückstände von Pflanzenextraktionen, Aktivkohle etc., je für sich oder als Mischungen untereinander in Frage.

Die Korngrösse der Trägerstoffe beträgt für Stäube-

mittel zweckmässig bis ca. 0,1 mm, für Streumittel ca. 0,075 bis 0,2 mm und für Granulate 0,2 mm oder mehr.

Die Wirkstoffkonzentrationen in den festen Aufarbeitungsformen betragen 0,5 bis 80 %.

Diesen Gemischen können ferner den Wirkstoff stabilisierende Zusätze und/oder nichtionische, anionenaktive und kationenaktive Stoffe zugegeben werden, die beispielsweise die Haftfestigkeit der Wirkstoffe auf Pflanzen und Pflanzenteilen verbessern (Haft- und Klebemittel) und/oder eine bessere Benetzbarkeit (Netzmittel) sowie Dispergierbarkeit (Dispergatoren) gewährleisten. Als Klebemittel kommen beispielsweise die folgenden in Frage: Olein-Kalk-Mischung, Cellulosederivate (Methylcellulose, Carboxymethylcellulose), Hydroxyäthylenglykoläther von Mono- und Dialkylphenolen mit 5 - 15 Äthylenoxidresten pro Molekül und 8 - 9 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, Ligninsulfonsäure, deren Alkali- und Erdalkalisalze, Polyäthylenglykoläther (Carbowaxe), Fettalkoholpolyglykoläther mit 5 - 20 Äthylenoxidresten pro Molekül und 8 - 18 Kohlenstoffatomen im Fettalkoholteil, Kondensationsprodukte von Äthylenoxid, Propylenoxid, Polyvinylpyrrolidone, Polyvinylalkohole, Kondensationsprodukte von Harnstoff-Formaldehyd sowie Latex-Produkte.

In Wasser dispergierbare Wirkstoffkonzentrate, d. h. Spritzpulver (wetable powder), Pasten und Emulsionskonzentrate stellen Mittel dar, die mit Wasser auf jede gewünschte Konzentration verdünnt werden können. Sie bestehen aus Wirkstoff, Trägerstoff, gegebenenfalls den Wirkstoff stabilisierenden Zusätzen, oberflächenaktiven Substanzen und Antischaummitteln und gegebenenfalls Lösungsmitteln. Die Wirkstoffkonzentration in diesen Mitteln beträgt 5 - 80 %.

Die Spritzpulver (wetable powder) und Pasten werden erhalten, indem man die Wirkstoffe mit Dispergiermitteln und pulverförmigen Trägerstoffen in geeigneten Vorrichtungen bis zur Homogenität vermischt und vermahlt. Als Trägerstoffe kommen beispielsweise die vorstehend für die festen Aufarbeitungsformen erwähnten in Frage. In manchen Fällen ist es vorteilhaft, Mischungen verschiedener Trägerstoffe zu verwenden. Als Dispergatoren können beispielsweise verwendet werden: Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und sulfonierten Naphthalinderivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd sowie Alkali-, Ammonium- und Erdalkalisalze von Ligninsulfonsäure, weiter Alkylarylsulfonate, Alkali- und Erdalkalimetallsalze der Dibutylnaphthalinsulfonsäure, Fettalkoholsulfate, wie Salze sulfatierter Hexadecanole, Heptadecanole, Octadecanole und Salze von sulfatiertem Fettalkoholglykoläther, das Natriumsalz von Oleylmethyltaurid, ditertiäre Acetylen glykole, Dialkyldilaurylammoniumchlorid und fettsaure Alkali- und Erdalkalisalze.

Als Antischaummittel kommen zum Beispiel Silicone in Frage.

Die Wirkstoffe werden mit den oben aufgeführten Zusätzen so vermischt, vermahlen, gesiebt und passiert, dass bei den Spritzpulvern der feste Anteil eine Korngrösse von 0,02 bis 0,04 und bei den Pasten von 0,03 mm nicht überschreitet. Zur Herstellung von Emulsionskonzentraten und Pasten werden Dispergiermittel, wie sie in den vorangehenden Abschnitten aufgeführt wurden, organische Lösungsmittel und Wasser verwendet. Als Lösungsmittel kommen beispielsweise die folgenden in Frage: Alkohole, Benzol, Xylol,

Toluol, Dimethylsulfoxid, N,N-dialkylierte Amide, N-Oxide von Aminen, insbesondere Trialkylaminen, und im Bereich von 120° bis 350° siedende Mineralölfraktionen. Die Lösungsmittel müssen praktisch geruchlos, nicht phytotoxisch, den Wirkstoffen gegenüber inert und dürfen nicht leicht brennbar sein.

Ferner können die erfindungsgemässen Mittel in Form von Lösungen angewendet werden. Hierzu wird der Wirkstoff bzw. werden mehrere Wirkstoffe der allgemeinen Formel I in geeigneten organischen Lösungsmitteln, Lösungsmittelgemischen, Wasser oder Gemischen von organischen Lösungsmitteln mit Wasser gelöst. Als organische Lösungsmittel können aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, deren chlorierte Derivate, Alkylnaphthaline, Mineralöle allein oder als Mischung untereinander verwendet werden. Die Lösungen sollen die Wirkstoffe in einem Konzentrationsbereich von 1 bis 20 % enthalten.

Diese Lösungen können entweder mit Hilfe eines Treibgases (als Spray) oder mit speziellen Spritzen (als Aerosol) aufgebracht werden.

Den beschriebenen erfindungsgemässen Mitteln lassen sich andere biozide Wirkstoffe oder Mittel beimischen. So können die neuen Mittel ausser den genannten Verbindungen der allgemeinen Formel I zum Beispiel Insektizide, Fungizide, Bakterizide, Fungistatika, Bakteriostatika oder Nematozide zur Verbreiterung des Wirkungsspektrums enthalten. Die erfindungsgemässen Mittel können ferner noch Pflanzendünger, Spurenelemente, usw. enthalten.

Im folgenden werden Aufarbeitungsformen der neuen Wirkstoffe der allgemeinen Formel I beschrieben. Teile bedeuten Gewichtsteile.



Granulat

Zur Herstellung eines 5%igen Granulates werden die folgenden Stoffe verwendet:

- 5 Teile 2-Methylthio-4-äthylamino-5-nitro-6-sec.butylamino-pyrimidin,
- 0,25 Teile Epichlorhydrin,
- 0,25 Teile Cetylpolyglykoläther,
- 3,50 Teile Polyäthylenglykol,
- 91 Teile Kaolin (Korngrösse 0,3 bis 0,8 mm)

Die Aktivsubstanz wird mit Epichlorhydrin vermischt und in 6 Teilen Aceton gelöst, hierauf wird Polyäthylenglykol und Cetylpolyglykoläther zugesetzt. Die so erhaltene Lösung wird auf Kaolin aufgesprüht und anschliessend im Vakuum verdampft.



Spritzpulver

Zur Herstellung eines a) 50%igen , 25%igen und c) 10%igen Spritzpulvers werden folgende Bestandteile verwendet:

a)	50	Teile	2-Methylthio-4-äthylamino-5-nitro-6-(pent-3'ylamino)-pyrimidin
	5	Teile	Natriumdibutyl-naphthylsulfonat,
	3	Teile	Naphthalinsulfonsäuren-Phenolsulfonsäuren-Formaldehyd-Kondensat 3:2:1,
	20	Teile	Kaolin,
	22	Teile	Champagne-Kreide;
b)	25	Teile	2-Methylthio-4-isopropylamino-5-nitro-6-methylamino-pyrimidin
	5	Teile	Oleylmethyltraurid-Natrium-Salz,
	2,5	Teile	Naphthalinsulfonsäuren-Formaldehyd-Kondensat,
	0,5	Teile	Carboxymethylcellulose,
	5	Teile	neutrales Kalium-Aluminium-Silikat,
	62	Teile	Kaolin;
c)	10	Teile	2-Methylthio-4-sec.butylamino-5-nitro-6-methylamino-pyrimidin
	3	Teile	Gemisch der Natriumsalze von gesättigten Fettalkoholsulfaten,
	5	Teile	Naphthalinsulfonsäuren-Formaldehyd-Kondensat,
	82	Teile	Kaolin.

Der angegebene Wirkstoff wird auf die entsprechenden Trägerstoffe (Kaolin und Kreide) aufgezogen und anschliessend vermischt und vermahlen. Man erhält Spritzpulver von vorzüglicher Benetzbarkeit und Schwebefähigkeit. Aus solchen Spritzpulvern können durch Verdünnen mit Wasser Suspensionen jeder gewünschten Wirkstoffkonzentration erhalten werden. Derartige Suspensionen werden zur Bekämpfung von Unkräutern und Ungräsern in Kulturpflanzungen im Voraufverfahren und zur Behandlung von Rasenanlagen verwendet.

Paste

Zur Herstellung einer 45%igen Paste werden folgende Stoffe verwendet:

- |    |       |  |
|----|-------|--|
| 45 | Teile | 2-Methylthio-4-isopropylamino-5-nitro-6-(pent-3'-yl-amino)-pyrimidin |
| 5  | Teile | Natriumaluminiumsilikat,   |
| 14 | Teile | Cetylpolyglykoläther mit 8 Mol Äthylenoxid,                          |
| 1  | Teil  | Oleylpolyglykoläther mit 5 Mol Äthylenoxid,                          |
| 2  | Teile | Spindelöl,   |
| 10 | Teile | Polyäthylenglykol,   |
| 25 | Teile | Wasser.  |

Der Wirkstoff wird mit den Zuschlagstoffen in dazu geeigneten Geräten innig vermischt und vermahlen. Man erhält eine Paste, aus der sich durch Verdünnen mit Wasser Suspensionen jeder gewünschten Konzentration herstellen lassen. Die Suspensionen eignen sich zur Behandlung von Rosenanlagen.

Emulsionskonzentrat

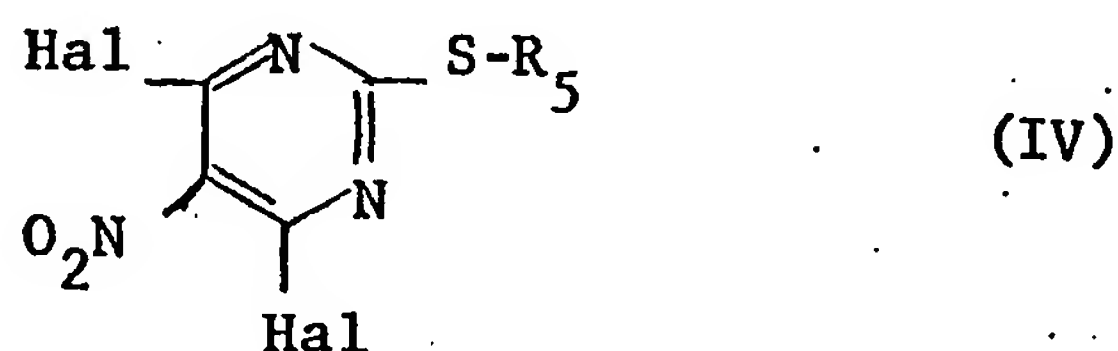
Zur Herstellung eines 25 %igen Emulsionskonzentrates werden

25	Teile	2-Methylthio-4-äthylamino-5-nitro-6-dimethylamino-pyrimidin
5	Teile	Mischung von Nonylphenolpolyoxyäthylen und Calcium-dodecylbenzol-sulfonat,
35	Teile	3,5,5-Trimethyl-2-cyclohexen-1-on,
35	Teile	Dimethylformamid

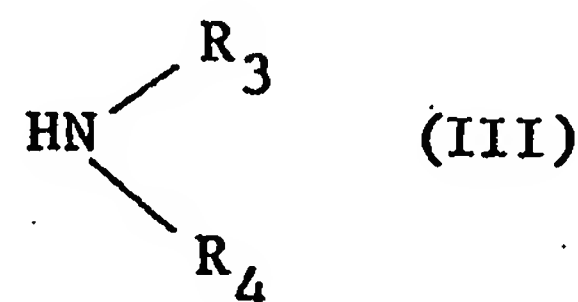
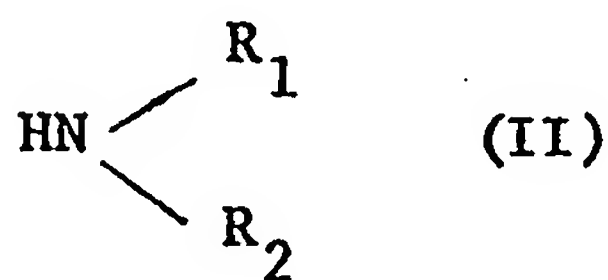
miteinander vermischt. Dieses Konzentrat kann mit Wasser zu Emulsionen auf geeignete Konzentrationen verdünnt werden. Solche Emulsionen eignen sich zur Bekämpfung von Unkräutern in Kulturpflanzungen.

Anstatt des jeweiligen in den vorhergehenden Formulierungsbeispielen angegebenen Wirkstoffs kann auch eine andere der von der Formel I umfassten Verbindungen verwendet werden.

Die neuen Nitropyrimidin-Derivate der Formel I werden gemäss vorliegender Erfindung hergestellt, indem man ausgehend von einem entsprechenden 2-Alkylthio-4,6-dihalogen-5-nitropyrimidin der Formel IV



worin  $R_5$  die unter Formel I angegebene Bedeutung hat, die in 4- und 6-Stellung befindlichen Halogenatome, vorzugsweise Chloratome, nacheinander in Gegenwart eines säurebindenden Mittels gegen Reste von Aminen der Formeln II und/oder III



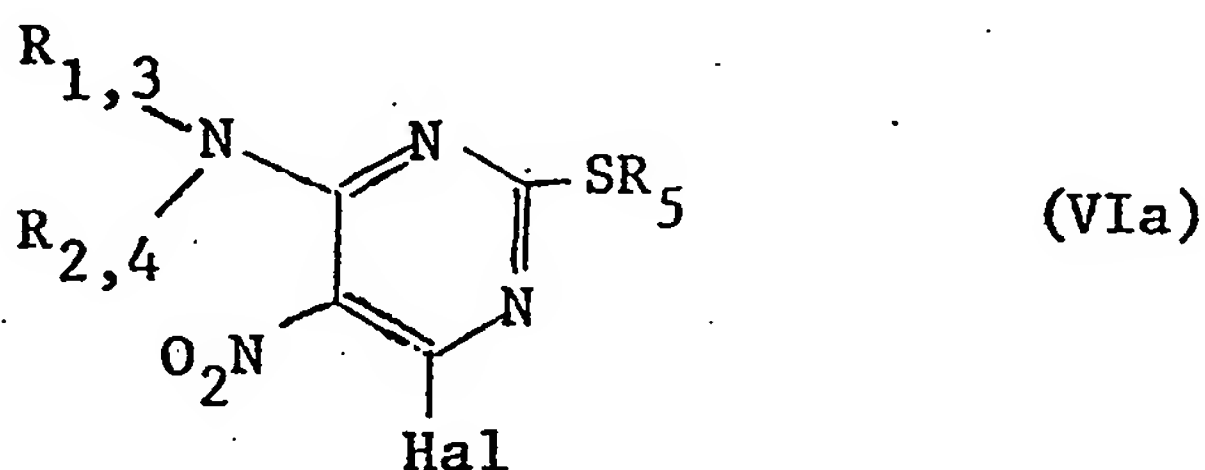
austauscht. In den Formeln II und III haben  $R_1$  bis  $R_4$  die unter Formel I angegebenen Bedeutungen. Die Reaktionstemperaturen liegen im Bereich von  $-60^\circ$  und  $+120^\circ\text{C}$ , wobei der Austausch des 1. Halogenatoms zwischen  $-60^\circ$  und  $+20^\circ\text{C}$  und der des 2. Halogenatoms zwischen  $10^\circ$  und  $50^\circ$  oder höher gelingt.

Der bei Einführung unterschiedlicher Amine II oder III notwendige stufenweise Austausch ist, wie aus analogen chemischen Prozessen bekannt, sowohl temperatur- als auch zeit- und lösungsmittelabhängig.

Als Lösungs- oder Verdünnungsmittel kommen für die erfindungsgemässen Umsetzungen Wasser, Ketone wie Aceton oder Methyläthylketon, Aether und ätherartige Verbindungen wie Dioxan oder Tetrahydrofuran, aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe und Halogenkohlenwasserstoffe, ferner Nitrile wie Acetonitril, N,N-dialkylierte Amide wie Dimethylformamid oder Sulfoxide wie Dimethylsulfoxid sowie Gemische solcher Lösungsmittel untereinander in Betracht.

Als säurebindende Mittel sind für das erfindungsgemässe Verfahren anorganische Basen wie Alkalimetall- und Erdalkalimetall-hydroxide, -hydrogencarbonate und -carbonate am besten geeignet. Es kommen aber auch als organische Basen tertiäre Amine wie Trialkylamine, Dialkylaniline, Pyridin und Pyridinbasen in Frage. Ebenso kann die jeweilige Aminkomponente der Formel II oder III im Ueberschuss eingesetzt als säurebindendes Mittel dienen. Bevorzugt werden Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid.

Als Zwischenprodukte lassen sich nach der 1. Austauschstufe mit einem Amin II oder III Verbindungen der Formel



isolieren, von denen ein Teil noch nicht in der Literatur beschrieben ist.

Die Ausgangsprodukte der Formel IV können nach an sich bekannten Verfahren durch Alkylierung von 2-Mercapto-4,6-dihydroxy-pyrimidin mit einem üblichen Alkylierungsmittel wie Alkylhalogenid oder Dialkylschwefelsäureester, anschließender Nitrierung des erhaltenen 2-Alkylthio-4,6-dihydroxy-pyrimidins mit Salpetersäure oder Nitriergemisch und Ersatz der beiden Hydroxygruppen durch die gewünschten Halogenatome mit Hilfe von Phosphorylhalogeniden wie  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{PBr}_5$ ,  $\text{PCl}_3$  oder mit Thionylchlorid bzw. Thionylbromid.

Nach einer weiteren Methode lassen sich die Nitropyrimidin-Derivate der Formel I herstellen, indem man ausgehend vom 2,4,6-Trihalogen-5-nitro-pyrimidin, vorzugsweise vom 2,4,6-Trichlor-5-nitro-pyrimidin, die in 4-Stellung und in 6-Stellung befindlichen Halogenatome stufenweise in Gegenwart eines wie oben angegebenen säurebindenden Mittels gegen Reste von Aminen der Formeln II und/oder III und das in 2-Stellung befindliche Halogenatom gegen den Rest eines Mercaptans der Formel



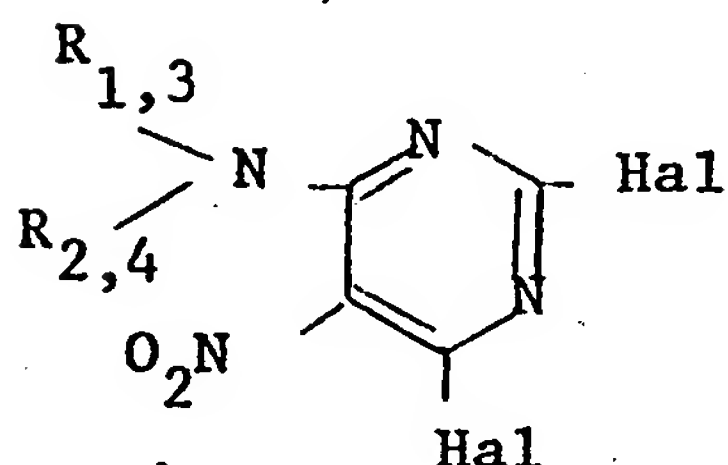
austauscht. Der Substituent  $\text{R}_5$  hat die für Formel I angegebene Bedeutung. Anstatt des freien Mercaptans der Formel V kann auch das Alkalimetallsalz dieser Verbindung verwendet werden.

Die Reaktionsbedingungen des stufenweisen Austauschs entsprechen im Prinzip denjenigen der 1. Methode. Die Umsetzungen werden in gegenüber den Reaktionspartnern indifferenten Lösungs- oder Verdünnungsmitteln durchgeführt, wie sie weiter oben genannt sind. Die Reaktionstemperaturen liegen im Bereich von  $-60^\circ$  bis  $+120^\circ\text{C}$ . Der stufenweise Austausch der Halogenatome ist temperatur-, zeit- und lösungsmittelabhängig. Im

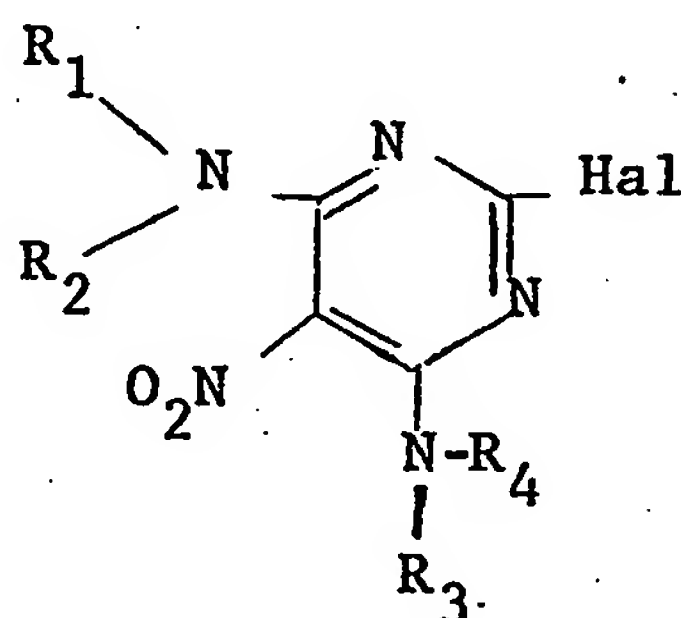


Prinzip findet der Austausch des 1. Halogenatoms in der 4-Stellung des Pyrimidin-Moleküls im Bereich von  $-60^{\circ}$  bis  $+20^{\circ}\text{C}$ , der des 2. Halogenatoms in der 6-Stellung im Bereich von  $10^{\circ}$  bis  $50^{\circ}\text{C}$  und der des 3. Halogenatoms im Bereich von  $30^{\circ}$  bis  $120^{\circ}\text{C}$  statt.

Als Zwischenprodukte werden folgende Nitropyrimidire der Formeln VI b und VI c erhalten, die sich unter geeigneten Bedingungen, wie in den Beispielen 4 und 5 angegeben wird, isolieren lassen:



VI b



VI c

Für die Herstellung von Additionssalzen setzt man die Pyrimidin-Derivate der Formel I. in an sich bekannter Weise mit anorganischen und organischen Säuren um. Bevorzugt sind für die Pyrimidin-Derivate der Formel I, in der  $\text{R}_1$  eine von Alkyl-aminoalkyl verschiedene Bedeutung besitzt, die starken Säuren, wie Halogenwasserstoffsäuren, Schwefelsäure, Fluoborsäure, Phosphorsäuren, Alkylschwefelsäuren etc..

Für die Herstellung von quaternären Salzen der neuen Pyrimidin-Derivate kommen insbesondere diejenigen Verbindungen der Formel I in Betracht, in denen  $R_1$  einen Dialkylamino-alkyl-Rest darstellt. Solche Pyrimidine werden mit einem Alkylierungsmittel, wie z.B. einem Alkylhalogenid oder Dialkylsulfaten, umgesetzt. Das Anion der so erhaltenen Ammoniumsalze kann leicht gegen das Anion jeder beliebigen anorganischen oder organischen Säure ausgetauscht werden und zwar:

- a) durch Neutralisieren und anschliessende Umsetzung mit der entsprechenden Säure, oder
- b) mit Hilfe eines Anionenaustauschers.

Die folgenden Beispiele dienen zur Veranschaulichung des erfindungsgemässen Verfahrens und seiner Variante. Anschliessend an die Beispiele sind weitere von Formel I umfasste Pyrimidin-Derivate mit ihren physikalischen Daten aufgeführt. In einer weiteren Tabelle sind die Zwischenprodukte aufgeführt, die bei der Herstellung der Verbindungen der Formel I erhalten wurden.

Die Herstellung der tabellarisch aufgeführten Pyrimidin-Derivate erfolgte analog dem in den Beispielen beschriebenen Weg.

Beispiel 1

- a) In eine Lösung von 120,1 g 2-Methylthio-4,6-dichlor-5-nitro-pyrimidin und 50,5 g Triäthylamin in 2200 ml absolutem Aethanol werden unter Kühlung bei  $-90$  bis  $-10^{\circ}$  22,5 g Äthylamin-Gas eingeleitet. Nach Abklingen der Reaktion wird die Mischung zur Trockene eingedampft, der Rückstand wird in kaltem Wasser aufgeschlemmt, gewaschen und abgetrennt. Nach Umkristallisieren aus Hexan erhält man das 2-Methylthio-4-chlor-5-nitro-6-äthylamino-pyrimidin vom Fp:  $100$  bis  $101^{\circ}\text{C}$ .
- b) In eine Lösung von 2-Methylthio-4-chlor-5-nitro-6-äthylamino-pyrimidin in 100 ml absolutem Aethanol werden bei  $35$  bis  $45^{\circ}$  10 g sec. Butylamin getropft. Nach 18 stündigem Rühren bei  $25^{\circ}$  wird das Reaktionsgemisch zur Trockene eingedampft und der Rückstand mit Aether extrahiert. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Aethers wird der Rückstand aus einem 2 : 1 Pentan/Hexan-Gemisch unkristallisiert.
- Das 2-Methylthio-4-sec.butylamino-5-nitro-6-äthylamino-pyrimidin hat den Fp.:  $45 - 47^{\circ}\text{C}$ . (Verb. Nr. 1)

Beispiel 2

In eine Lösung von 60,0 g 2-Methylthio-4,6-dichlor-5-nitro-pyrimidin in 750 ml absolutem Aethanol werden bei ca.  $35^{\circ}\text{C}$  ohne Kühlung 50 g (1,11 Mol) Äthylamin-Gas langsam eingeleitet. Anschliessend wird die Mischung 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und bei  $45^{\circ}$  im Vakuum zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird mit 500 ml Wasser aufgeschlemmt, abgetrennt und mit Wasser gewaschen. Das Produkt wird aus einem Gemisch von Hexan und Pentan im Verhältnis 10 : 1 umkristallisiert.

Das 2-Methylthio-4,6-bis-äthylamino-5-nitro-pyrimidin hat den Fp:  $130$  bis  $131^{\circ}\text{C}$ . (Verb. Nr. 2)

Ber.:	% C:	42,01	H:	5,88	N:	27,22	S:	12,46
Gef.:	% C:	42,00	H:	5,83	N:	27,17	S:	12,31

Beispiel 3

- a) 144,2 g 2-Mercapto-4,6-dihydroxy-pyrimidin, gelöst in 1000 ml 2 n wässriger Natriumhydroxid-Lösung, werden mit 184,1 g n-Butyljodid versetzt und 2 Stunden auf 85-90°C erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsgemisch mit Eis und konzentrierter Salzsäure kongosauer gestellt. Das als Niederschlag ausgefallene 2-n-Butylthio-4,6-dihydroxy-pyrimidin wird abgetrennt und getrocknet.
- b) 20 g 2-n-Butylthio-4,6-dihydroxy-pyrimidin werden unter Eiskochsalzkühlung langsam in 60 ml rauchende Salpetersäure eingetragen. Das Reaktionsgemisch wird 30 Minuten bei 0° gerührt und anschliessend in Eiswasser gegeben. Der braune Niederschlag wird dann abgetrennt mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das 2-Butylthio-4,6-dihydroxy-5-nitropyrimidin hat den Fp.: 155 - 157°C.
- c) 110 g 2-n-Butylthio-4,6-dihydroxy-5-nitro-pyrimidin werden zusammen mit 500 ml Phosphoroxychlorid auf 80° erhitzt und vorsichtig mit 146 ml Diäthylanilin, so dass die einsetzende, starke exotherme Reaktion kontrollierbar bleibt. Anschliessend wird das Gemisch 90 Minuten auf 150°C Badtemperatur erhitzt und nach dem Erkalten in Eiswasser gegeben. Die wässrige Lösung wird dann mehrmals mit Aether extrahiert. Die Aetherauszüge werden nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird in Petroläther aufgenommen und von dem öligen Anteil abgetrennt. Nach dem Abdestillieren des Petroläthers wird das Öl destilliert. Das 2-n-Butylthio-4,6-dichlor-5-nitropyrimidin hat den Kp. 135 - 140°C/0,001 Torr.
- d) In die Lösung von 10 g 2-n-Butylthio-4,6-dichlor-5-nitropyrimidin in 100 ml absolutem Äthanol werden bei 45 - 50° 7,7 g Äthylamin-Gas eingeleitet. Die Reaktionsmischung wird dann am Vakuum zur Trockene eingeeengt und der Rückstand mit Wasser aufgeschlemmt. Der ungelöste Niederschlag wird abge-

trennt aus Hexan umkristallisiert. Das 2-n-Butylthio-4,6-diäthylamino-5-nitropyrimidin hat den Fp. 112°C. (Verb. Nr. 3)

#### Beispiel 4

Zu einer Lösung von 1,0 g 2,4,6-Trichlor-5-nitropyrimidin in 30 ml Diäthyläther werden bei -15° bis -10°C nacheinander 0,44g Triäthylamin und 0,26 g Isopropylamin zugegeben. Während 10 Minuten Rühren beginnt ein weisser Niederschlag von Triäthylamin-Hydrochlorid auszufallen, der nach Beendigung der Reaktion abfiltriert wird. Nach dem Einengen des Filtrats erhält man 800 mg 2,4-Dichlor-5-nitro-6-isopropylamino-pyrimidin, das nach Umkristallisation aus Aether/Hexan bei 65-70°C schmilzt.

Der Austausch des 2. Chloratoms in der 4-Stellung gegen eine Aminogruppe und der des 3-Chloratoms in der 2-Stellung gegen eine niedere Alkylthiogruppe lässt sich unter den Bedingungen des folgenden Beispiels 5 durchführen.

#### Beispiel 5

In eine Lösung von 3,7 g 2,4,6-Trichlor-5-nitropyrimidin in 50 ml Aethanol werden bei 0° 3 g Äthylamingas eingeleitet. Die Lösung wird dann 30 Minuten lang bei 5° bis 10°C gehalten und anschliessend bei 30°C am Vakuum zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das 2-Chlor-4,6-bis-äthylamino-5-nitro-pyrimidin hat den Fp. 130 - 132°C. Erhitzt man die äthanolische Lösung von 2-Chlor-4,6-bisäthylamino-5-nitro-pyrimidin in Gegenwart von Natriumhydroxid und äquimolaren Mengen Methylmercaptan im Autoklaven auf 50 - 70°C, so erhält man 2-Methylthio-4,6-bis-äthylamino-5-nitro-pyrimidin.

T a b e l l e 1

Nr.	V e r b i n d u n g e n :	Schmelzpunkte in Grad Celsius
4	2-Methylthio-4-n-propylamino-5-nitro-6-aethyl- amino-pyrimidin	114°
5	2-Methylthio-4-aethylamino-5-nitro-6-dimethyl- amino-pyrimidin	173 - 175°
6	2-Methylthio-4-isopentylamino-5-nitro-6-äthyl- amino-pyrimidin	26°
7	2-Methylthio-4-äthylamino-5-nitro-6-methylamino- pyrimidin	119 - 121°
8	2-Methylthio-4-äthylamino-5-nitro-6-amino- pyrimidin	177°
9	2-Methylthio-4-tert.butylamino-5-nitro-6-äthyl- amino-pyrimidin	62 - 64°
10	2-Methylthio-4-(1,1dimethyl-1-cyano-methyl)- amino-5-nitro-6-äthylamino-pyrimidin	120 - 122°
11	2-Methylthio-4-äthylamino-5-nitro-6-cyclopropyl- amino-pyrimidin	128 - 130°
12	2-Methylthio-4-allylamino-5-nitro-6-äthyl- amino-pyrimidin	110°
13	2-Methylthio-4-sec.butylamino-5-nitro-6-dimethyl- amino-pyrimidin	178°
14	2-Methylthio-4-isopropylamino-5-nitro-6-dimethyl- amino-pyrimidin	181 - 182°
15	2-Methylthio-4-isopropylamino-5-nitro-6-äthyl- amino-pyrimidin	80. - 81°

Nr.	V e r b i n d u n g e n :	Schmelzpunkte in Grad Celsius
16	2-Methylthio-4-sec. butylamino-5-nitro-6-methyl- amino-pyrimidin	85 - 87°
17	2-Methylthio-4-isopropylamino-5-nitro-6-methyl- amino-pyrimidin	108 - 110°
18	2-Butylthio-4-isopropylamino-5-nitro-6-äthyl- amino-Pyrimidin	76 - 77°
19	2-Butylthio-4-methylamino-5-nitro-6-äthylamino- pyrimidin	88 - 89°
20	2-Methylthio-4-(3-methyl-2-butenylamino)-5- nitro-6-methylamino-pyrimidin	60 - 62°
21	2-Methylthio-4-isopentylamino-5-nitro-6-methyl- amino-pyrimidin	60 - 61°
22	2-Methylthio-4-diäthylamino-5-nitro-6-äthyl- amino-pyrimidin	67 - 69°
23	2-Methylthio-4-(2-methoxy-äthylamino)-5-nitro- 6-äthylamino-pyrimidin	112°
24	2-Methylthio-4-äthanolamino-5-nitro-6-äthyl- amino-pyrimidin	147°
25	2-Methylthio-4-isobutylamino-5-nitro-6-äthyl- amino-pyrimidin	60 - 61°
26	2-Methylthio-4-methylamino-5-nitro-6-n-butyl- amino-pyrimidin	75 - 77°
27	2-Methylthio-4-methylamino-5-nitro-6-n-propyl- amino-pyrimidin	106 - 108°
28	2-Methylthio-4-methylamino-5-nitro-6-cyclo- propylamino-pyrimidin	103 - 105°



Nr.	V e r b i n d u n g e n :	Schmelzpunkte in Grad Celsius
29	2-Methylthio-4-äthylamino-5-nitro-6-propargyl- amino-pyrimidin	97 - 99°
30	2-Methylthio-4-dimethylamino-5-nitro-6-cyclo- propylamino-pyrimidin	125 - 126°
31	2-Aethylthio-4,6-bis-isopropylamino-5-nitro- pyrimidin	102 - 104°
32	2-Aethylthio-4,6-bis-äthylamino-5-nitro- pyrimidin	87 - 88°
33	2-Methylthio-4-äthylamino-5-nitro-6-hydroxy- methylamino-pyrimidin	128 - 130°
34	2-Methylthio-4-äthylamino-5-nitro-6-n-butyl- amino-pyrimidin	58 - 60°
35	2-Methylthio-4,6-bis-butylamino-5-nitro- pyrimidin	66°
36	2-Methylthio-4,6-bis-sec.butylamino-5-nitro- pyrimidin	45 - 46°
37	2-Methylthio-4,6-bis-propylamino-5-nitro- pyrimidin	103°
38	2-Methylthio-4,6-bis-isopropylamino-5-nitro- pyrimidin	123 - 124°
39	2-n-Propylthio-4,6-bis-(n-propylamino)-5-nitro- pyrimidin	90 - 92°
40	2-Methylthio-4,6-bis-cyclopentylamino-5- nitro-pyrimidin	76 - 78°
41	2-Methylthio-4,6-bis-cyclopropylamino-5-nitro- pyrimidin	155°
42	2-Methylthio-4,6-bis-cyclohexylamino-5-nitro- pyrimidin	105°
43	2-Methylthio-4,6-bis-dimethylamino-5-nitro- pyrimidin	183 - 184°
44	2-Butylthio-4,6-bis-isopropylamino-5-nitro- pyrimidin	92 - 93°

Nr.	Verbindungen:	Brechungsindices bzw. Schmelzpunkte in Grad Celsius
2	2-Methylthio-4,6-bis-(äthylamino)-5-nitro-pyrimidin	148 - 150°
1	2-Methylthio-4-äthylamino-5-nitro-6-sec. butylamino-pyrimidin	45 - 47°
3	2-n-Butylthio-4,6-bis(äthylamino)-5-nitro-pyrimidin	112°
45	2-Methylthio-4,6-bis(äthylamino)-5-nitro-pyrimidin, p-Toluolsulfonat	117°
46	N,N,N-Trimethyl-8-[(2-methylthio-4-äthylamino-5-nitropyrimidin-6)-amino]-äthylammoniumjodid	230 - 232°
47	2-Methylthio-4-äthylamino-5-nitro-6-cyanomethylamino-pyrimidin	177°
48	2-Methylthio-4-äthylamino-5-nitro-6-äthyleniminopyrimidin	130°
49	2-Methylthio-4-äthylamino-5-nitro-6-sec.amylamino-pyrimidin	viskoses Oel $n_D^{20}$ 1.6099
50	2-Methylthio-4-äthylamino-5-nitro-6-(pent-3'-yl)amino-pyrimidin	Smp: 45 - 47°
51	2-Methylthio-4-äthylamino-5-nitro-6-cyclohexylamino-pyrimidin	116 - 117°
52	2-Methylthio-4-isopropylamino-5-nitro-6-sec.butylamino-pyrimidin	viscoses Oel $n_D^{25}$ 1.6051
53	2-Methylthio-4-isopropylamino-5-nitro-6-n-propylamino-pyrimidin	68°
54	2-Methylthio-4-äthylamino-5-nitro-6-(2',4'-dimethylpent-3'-yl)amino-pyrimidin	viscoses Oel $n_D^{22}$ 1.6071
55	2-Methylthio-4-äthylamino-5-nitro-6-(4'-methylhex-2'-yl)amino-pyrimidin	viscoses Oel $n_D^{22}$ 1.6072
56	2-Methylthio-4-äthylamino-5-nitro-6-neopentylamino-pyrimidin	64 - 65°
57	2-Methylthio-4-äthylamino-5-nitro-6-(3'-methylpent-2'-yl)amino-pyrimidin	viscoses Oel $n_D^{22}$ 1.6082
58	2-Methylthio-4-äthylamino-5-nitro-6-(2'-methylcyclopropylamino)-pyrimidin	70 - 71°

Nr.	Verbindungen:	Brechungsindices bzw. Schmelzpunkte in Grad Celsius
59	2-Methylthio-4-äthylamino-5-nitro-6- isohexylamino-pyrimidin	viscose Oel $n_D^{22}$ 1.6065
60	2-Methylthio-4-äthylamino-5-nitro- 6-isoheptylamino-pyrimidin	viscose Oel $n_D^{22}$ 1.5973
61	2-Methylthio-4-äthylamino-5-nitro- 6-sec.pentylamino-pyrimidin	viscose Oel $n_D^{22}$ 1.6161
62	2-Methylthio-4-äthylamino-5-nitro-6- (2'-hydroxyprop-1'-ylamino)-pyrimidin	96°
63	2-Methylthio-4-äthylamino-5-nitro- 6-cyclobutylamino-pyrimidin	105 - 106°
64	2-Methylthio-4-isopropylamino-5-nitro- 6-(1',2'-dimethylpropylamino)-pyrimidin	viscose Oel $n_D^{24,5}$ 1.6000
65	2-Methylthio-4-isopropylamino-5-nitro- 6-(1'-cyclopropyl-äthylamino)-pyrimidin	$n_D^{25}$ 1.6143
66	2-Methylthio-4-äthylamino-5-nitro-6- (1'-cyclopropyl-äthylamino)-pyrimidin	57 - 62°
67	2-Methylthio-4-isopropylamino-5-nitro- 6-(pent-2'-ylamino)-pyrimidin	$n_D^{25}$ 1.6008
68	2-Methylthio-4-äthylamino-5-nitro- 6-(3'-methyl-but-2'-ylamino)-pyrimidin	68 - 69°
69	2-Methylthio-4-methylamino-5-nitro- 6-(pent-2'-ylamino)-pyrimidin	$n_D^{25}$ 1.6310
70	2-Methylthio-4-methylamino-5-nitro-6- (1'-cyclopropyl-äthylamino)-pyrimidin	91 - 93°
71	2-Methylthio-4-isopropylamino-5-nitro- 6-tert.butylamino-pyrimidin	$n_D^{25,5}$ 1.6032
72	2-Methylthio-4-äthylamino-5-nitro-6- (N'-methyl-sec.butylamino)-pyrimidin	Oel
73	2-Methylthio-4-äthylamino-5-nitro-6- piperidino-pyrimidin	Oel
74	2-Methylthio-4-äthylamino-5-nitro-6- (1',1'-dimethyl-2'-hydroxy-äthylamino)- pyrimidin	96 - 98°
75	2-Methylthio-4-äthylamino-5-nitro-6- 1'-äthyl-(2'-hydroxy-äthylamino)- pyrimidin	110 - 111°
76	2-Methylthio-4-äthylamino-5-nitro-6- (3'-methyl-but-2'-ylamino)-pyrimidin	75 - 77°
77	2-Methylthio-4-dimethylamino-5-nitro- 6-isobutylamino-pyrimidin	178°

Nr.	Verbindungen:	Brechungsindices bzw. Schmelzpunkte in Grad Celsius
78	2-Methylthio-4-äthylamino-5-nitro-6-cyclopentylamino-pyrimidin	80 - 81°
79	2-Methylthio-4-methylamino-5-nitro-6-(pent-3'-yl-amino)-pyrimidin	47 - 54°
80	2-Methylthio-4-methylamino-5-nitro-6-cyclopentylamino-pyrimidin	99 - 102°
81	2-Methylthio-4-dimethylamino-5-nitro-6-cyclopentylamino-pyrimidin	$n_D^{24}$ 1.6412
82	2-Methylthio-4-dimethylamino-5-nitro-6-(pent-3'-yl-amino)-pyrimidin	45 - 47°
83	2-Methylthio-4-isopropylamino-5-nitro-6-(pent-3'-yl-amino)-pyrimidin	$n_D^{24}$ 1.6033
84	2-Methylthio-4-isopropylamino-5-nitro-6-cyclopentylamino-pyrimidin	72 - 74°
85	2-Methylthio-4-äthylamino-5-nitro-6-(N'-methylpiperazino)-pyrimidin	72 - 74°
86	2-Methylthio-4-äthylamino-5-nitro-6-pyrrolidino-pyrimidin	59 - 61°
87	2-Methylthio-4-äthylamino-5-nitro-6-morpholino-pyrimidin	65 - 70°
88	N,N-Dimethyl-N'-[2-methylthio-4-äthylamino-5-nitropyrimidin-6]-piperazoniumjodid	210° (Zers.)

Folgende bisher noch nicht beschriebene Zwischenprodukte der Formeln VI a bis c wurden auf dem in Beispiel 3a bis c beschriebenen Wege erhalten:

T a b e l l e 2

<u>V e r b i n d u n g e n :</u>	physikalische Daten :
2-Methylthio-4-amino-5-nitro-6-chlor-pyrimidin	Fp : 175°
2-Methylthio-4-methylamino-5-nitro-6-chlor-pyrimidin	Fp : 120-121°
2-Methylthio-4-sec.butylamino-5-nitro-6-chlor-pyrimidin	Fp : 77°
2-Methylthio-4-n-propylamino-5-nitro-6-chlor-pyrimidin	Fp : 82°
2-Butylthio-4-äthylamino-5-nitro-6-chlor-pyrimidin	Kp : 145°/0,01 Torr.
2-Methylthio-4-dimethylamino-5-nitro-6-chlor-pyrimidin	Fp : 104-106°
2-Methylthio-4-äthylamino-5-nitro-6-chlor-pyrimidin	Fp : 95- 97°
2-Methylthio-4-isopropylamino-5-nitro-6-chlor-pyrimidin	Fp : 84- 86°
2-Methylthio-4-di-n-propyl-amino-5-nitro-6-chlor-pyrimidin	Fp : 50- 51°
2-Chlor-4,6-bis-isopropylamino-5-nitro-pyrimidin	Fp : 124-126°
2-Chlor-4,6-bis (äthylamino)-5-nitro-pyrimidin	Fp: 130-132°
2,4-Dichlor-5-nitro-6-isopropyl-amino-pyrimidin	Fp: 65- 70°

209849/1223

Die 5-Nitro-pyrimidin-Derivate der Formeln VI a bis c besitzen fungizide Eigenschaften. Neben hervorragender Dauerwirkung zeigen sie auch eine gute curative Wirkung, wodurch bereits in das Pflanzengewebe eingedrungene Pilze nach Anwendung dieser Wirkstoffe abgetötet werden. Die Applikation der Wirkstoffe kann direkt auf oberirdische Pflanzen wie auch auf das Wachstumssubstrat erfolgen. An verschiedenartigen Kulturpflanzen wie Getreide, Mais, Reis, Gemüse, Zierpflanzen, Obstarten, Reben, Feldfrüchte, etc. können mit den neuen Wirkstoffen an Früchten, Blüten, Laubwerk, Stengeln und Wurzeln aufgetretene Pilzinfektionen eingedämmt oder vernichtet werden, wobei dann auch später zuwachsende Pflanzenteile von derartigen Infektionen verschont bleiben. Beispiele solcher Wirkstoffe sind die in der Tabelle 2 genannten Verbindungen, insbesondere 2-Methylthio-4-amino-5-nitro-6-chlor-pyrimidin, 2-Methylthio-4-isopropylamino-5-nitro-6-chlor-pyrimidin, 2-Methylthio-4-dimethylamino-5-nitro-6-chlor-pyrimidin, 2-Methylthio-4-methylamino-5-nitro-6-chlor-pyrimidin. Die Verbindung 2-Methylthio-4-methylamino-5-nitro-6-chlor-pyrimidin erzielt in einer Konzentration von 500 ppm eine vollständige Wirkung gegen *Podospaera*, *Plasmopara*, *Septoria*, *Puccinia*, *Alternaria*, *Botrytis*, *Erysiphe*, *Phytophthora*, *Uromyces* und andere pflanzenpathogene Pilze. Gegen ubiquitäre Pilze wie *Candida*, *Fusarium*, *Aspergillus*, *Penicillium*, *Trichophyton* und andere wird vollständige Abtötung in Grenzkonzentrationen zwischen 100 und 10 ppm erzielt.

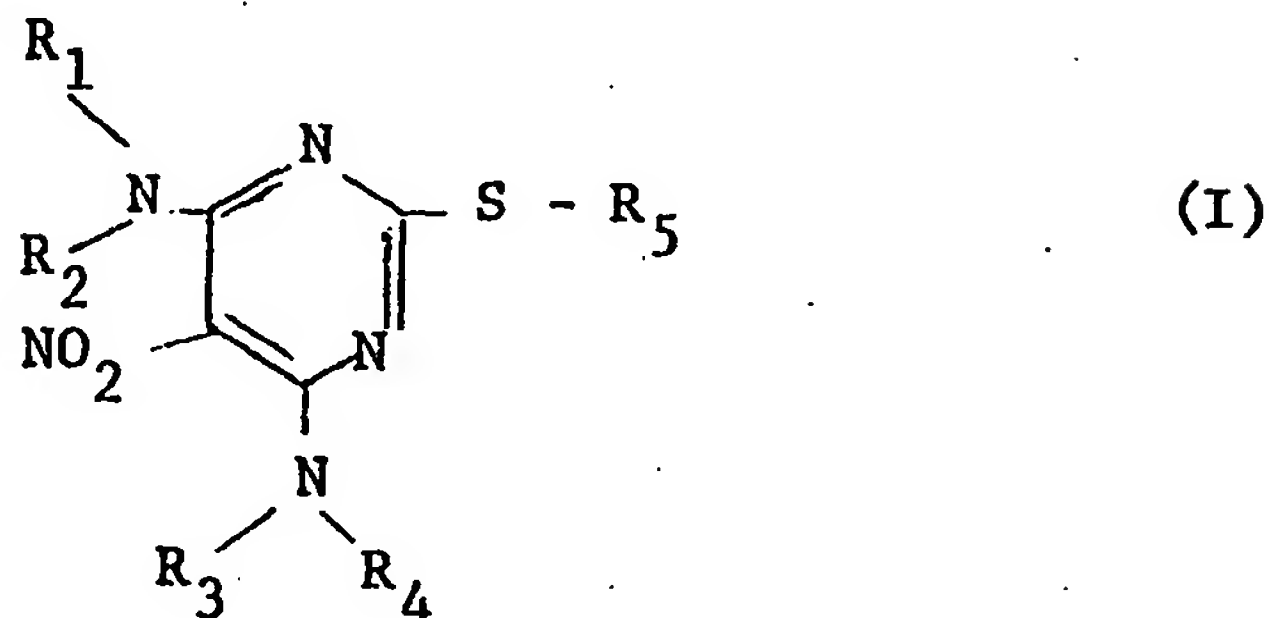
Ferner können die Wirkstoffe der Formeln VI a bis c zur Behandlung von Saatgut, Früchten, Knollen, etc. zum Schutze vor Pilzinfektionen eingesetzt werden.

Die Pyrimidinderivate der Formeln bzw. VI a-c können mit anderen Verbindungen, z.B. anderen Fungiziden, Insektiziden, Bakteriziden, Fungistatika, Bakteriostatika, Nematiziden Pflanzendüngern oder Spurenelementen in verschiedenen Mischungsverhältnissen formuliert werden.



# P a t e n t a n s p r ü c h e

1. 5-Nitro-Pyrimidine der Formel I



in der

$R_1$  einen Alkyl-Rest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, einen Alkenyl-Rest oder Alkinyl-Rest mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen, einen Alkoxyalkyl-, Alkyl-aminoalkyl-, Trialkylammonio-alkyl-Rest, einen Hydroxyalkyl- oder Cyanoalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, einen Cycloalkyl-Rest mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen,

$R_2$  und  $R_3$  unabhängig voneinander je Wasserstoff oder einen niederen Alkyl-Rest,

$R_4$  Wasserstoff, einen niederen Alkylrest, einen Cycloalkyl-Rest mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen

und die Symbol-Paare

$R_1$  und  $R_2$  und/oder  $R_3$  und  $R_4$   
zusammen ein Polymethylenbrückenglied, in dem eine Methylengruppe durch Sauerstoff, Stickstoff oder



die Gruppe  $>N - R'$ , in der  $R'$  für einen niederen Alkylrest steht, ersetzt sein kann, und

$R_5$  einen niederen Alkylrest bedeuten,

deren Additionssalze mit anorganischen und organischen Säuren und quaternäre Salze.

2. 5-Nitropyrimidine und ihre Salze gemäss Anspruch 1, worin  $R_1$  einen Alkylrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, einen Cycloalkylrest mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen oder einen Alkenyl- oder Alkynylrest mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen darstellt,

$R_2$  Wasserstoff bedeutet,

$R_3$  Wasserstoff oder eine Methylgruppe darstellt,

$R_4$  für Wasserstoff, die Methyl-, Aethyl- oder Isopropylgruppe steht und

$R_5$  eine Methyl- oder Aethylgruppe bedeutet.

3. 5-Nitropyrimidine und ihre Salze gemäss Anspruch 1, worin  $R_1$  eine verzweigte Alkylgruppe mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen darstellt,

$R_2$  und  $R_3$  Wasserstoff bedeuten,

$R_4$  für die Aethyl- oder Isopropylgruppe steht und

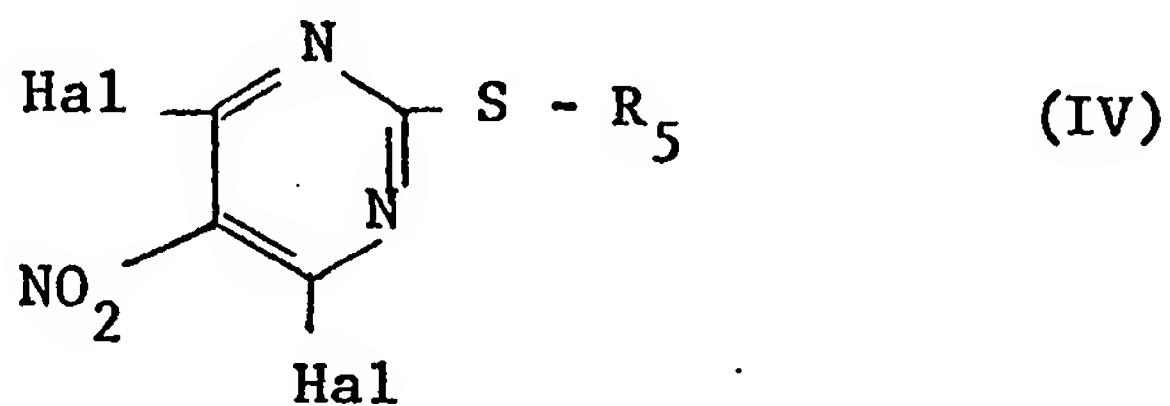
$R_5$  eine Methylgruppe bedeutet.

4. 2-Methylthio-4-äthylamino-5-nitro-6-sec.butylamino-pyrimidin gemäss Anspruch 1.

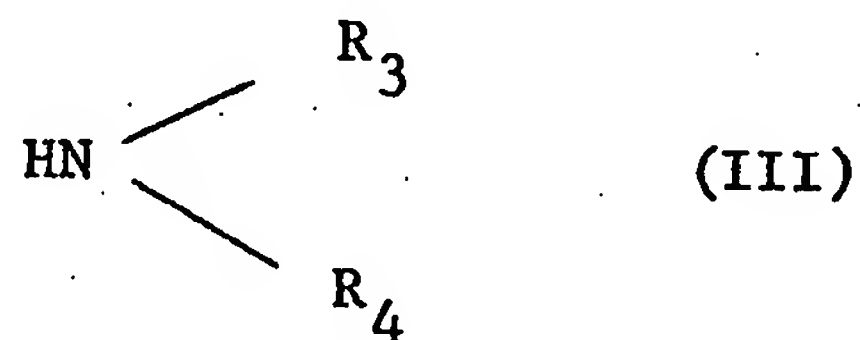
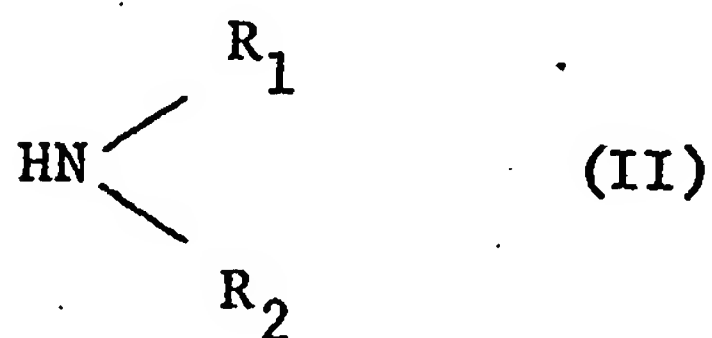
5. 2-Methylthio-4-äthylamino-5-nitro-6-(pent-3'-ylamino)-pyrimidin gemäss Anspruch 1.

6. 2-Methylthio-4-isopropylamino-5-nitro-6-sec.butylamino-pyrimidin gemäss Anspruch 1.

7. 2-Methylthio-4-isopropylamino-5-nitro-6-(pent-3'-ylamino)-pyrimidin gemäss Anspruch 1.
8. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I des Anspruchs 1, dadurch gekennzeichnet, dass man in einer Verbindung der Formel IV

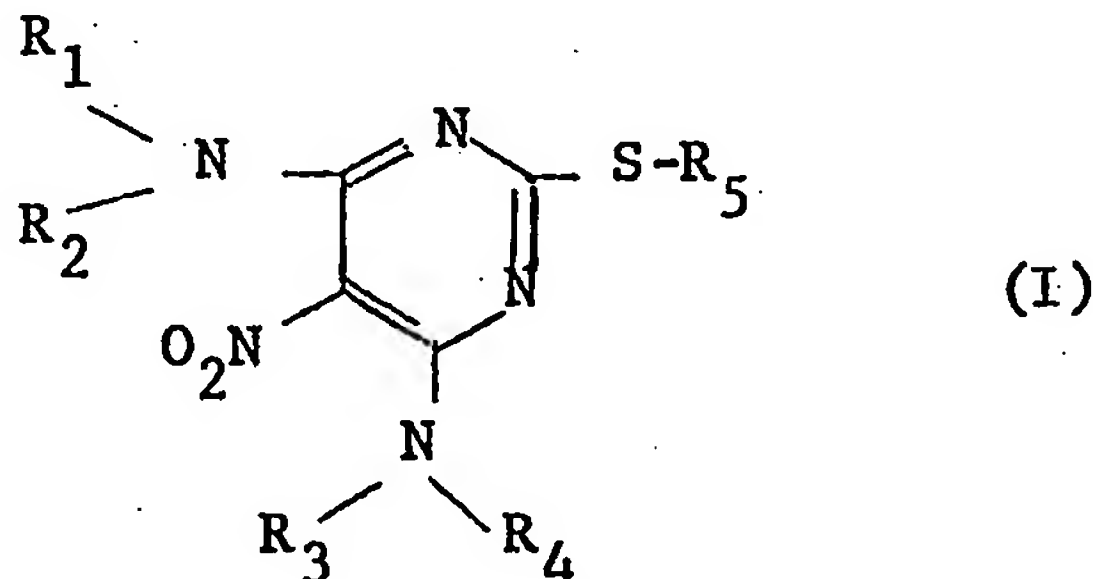


die in 4-Stellung und in 6-Stellung befindlichen Halogenatome in Gegenwart eines säurebindenden Mittels nacheinander gegen Reste von Aminen der Formeln II und/oder III



bei Reaktionstemperaturen von  $-60^\circ$  bis  $+120^\circ\text{C}$  austauscht, wobei die Substituenten  $\text{R}_1$  bis  $\text{R}_5$  die für Formel I gegebene Bedeutung haben und Hal ein Halogenatom darstellt.

9. Verfahren gemäss Anspruch 8, wobei der Austausch der Halogenatome in Gegenwart eines Lösungs- und/oder Verdünnungsmittels durchgeführt wird.
10. Verfahren gemäss Anspruch 9, wobei der Austausch des 1. Halogenatoms im Temperaturbereich von  $-60^{\circ}$  und  $+20^{\circ}\text{C}$  und der des 2. Halogenatoms im Temperaturbereich von  $10^{\circ}$  und  $50^{\circ}\text{C}$  durchgeführt wird.
11. Verfahren gemäss Anspruch 9, worin die Halogenatome Chlor bedeuten.
12. Mittel zur Beeinflussung des Pflanzenwachstums, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Wirkstoff mindestens ein 5-Nitropyrimidin der Formel I



oder sein Additionssalz mit anorganischen oder organischen Säuren oder sein quaternäres Salz enthalten, worin

$R_1$  einen Alkyl-Rest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, einen Alkenyl-Rest oder Alkinyl-Rest mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen, einen Alkoxyalkyl-, Alkyl-aminoalkyl-, Trialkylammonio-alkyl-Rest, einen Hydroxyalkyl- oder Cyanoalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, einen Cycloalkyl-Rest mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen,

$R_2$  und  $R_3$  unabhängig voneinander je Wasserstoff oder einen niederen Alkyl-Rest,

$R_4$  Wasserstoff, einen niederen Alkyl-Rest, einen Cycloalkyl-Rest mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen

und die Symbol-Paare

$R_1$  und  $R_2$  und/oder  $R_3$  und  $R_4$   
zusammen ein Polymethylenbrückenglied, in dem eine Methylengruppe durch Sauerstoff, Stickstoff oder die Gruppe  $>N-R'$ , in der  $R'$  für einen niederen Alkylrest steht, ersetzt sein kann, und

$R_5$  einen niederen Alkylrest bedeutet, zusammen mit geeigneten Trägerstoffen und/oder Verteilungsmitteln und gegebenenfalls weiteren bioziden Wirkstoffen.

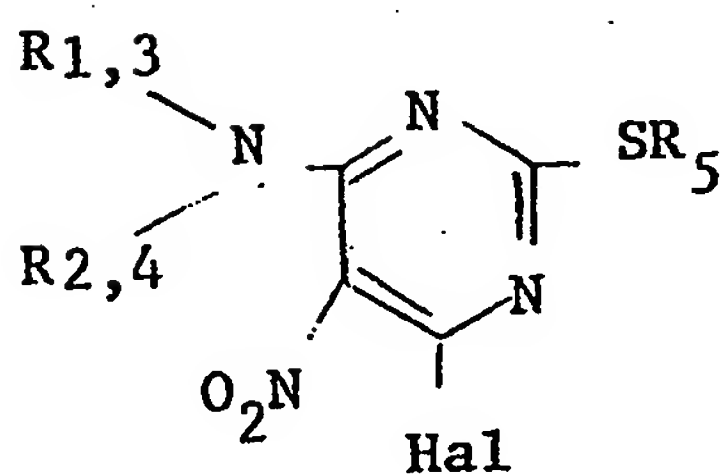
13. Mittel gemäss Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein 5-Nitropyrimidin gemäss Anspruch 2 enthalten.
14. Mittel gemäss Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein 5-Nitropyrimidin gemäss Anspruch 3 enthalten.
15. Mittel gemäss Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass sie die Verbindung gemäss Anspruch 4 enthalten.
16. Mittel gemäss Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass sie die Verbindung gemäss Anspruch 5 enthalten.
17. Mittel gemäss Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass sie die Verbindung gemäss Anspruch 6 enthalten.

18. Mittel gemäss Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass sie die Verbindung gemäss Anspruch 7 enthalten.

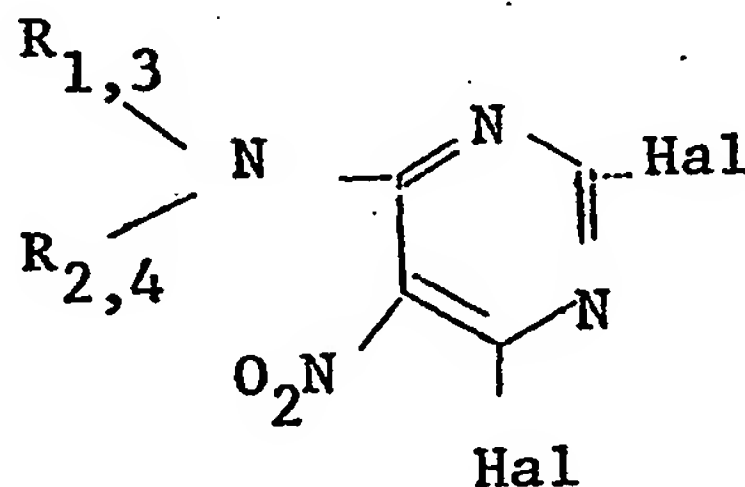
19. Verfahren zur Beeinflussung des Pflanzenwachstums, dadurch gekennzeichnet, dass man in geeigneter Weise 5-Nitropyrimidine gemäss Anspruch 1 appliziert.

20. Verfahren zur selektiven Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs in Nutzpflanzenkulturen, dadurch gekennzeichnet, dass man vor dem Auflaufen der Pflanzen den Nährboden in geeigneter Weise mit 5-Nitropyrimidinen gemäss Anspruch 1 behandelt.

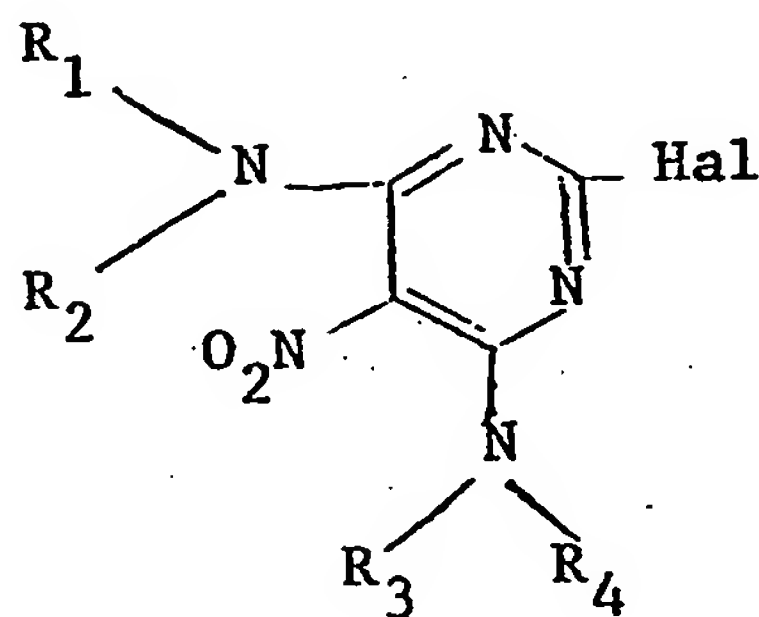
21. Fungizide Mittel, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Wirkstoffe mindestens eine Verbindung der Formeln VI a bis VI c enthalten



VI a



VI b



VI c

worin  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  und  $R_5$  die im Anspruch 1 gegebene Bedeutung haben und Hal für Halogen, vorzugsweise Chlor steht.

C I B A - G E I G Y A G

26.4.72/Pk/nr

209849/1223

# PATENT SPECIFICATION

(11) 1 393 993

1 393 993

- (21) Application No. 22973/72 (22) Filed 16 May 1972  
 (31) Convention Application No. 7229/71 (32) Filed 17 May 1971 in (19)  
 (33) Switzerland (CH)  
 (44) Complete Specification published 14 May 1975  
 (51) INT CL<sup>2</sup> C07D 239/46 (C07D 239/46, 239/30)  
 (52) Index at acceptance

C2C 1173 1174 1175 1290 1341 1562 1600 1626 1744 200  
 202 215 221 225 22Y 246 247 250 251 252 255  
 25Y 28X 290 29X 29Y 30Y 313 31Y 321 322 323  
 326 32Y 332 337 360 361 364 365 36Y 373 37Y  
 464 611 614 620 621 630 633 656 660 670 671 672  
 791 79Y LP QM RM RQ RV



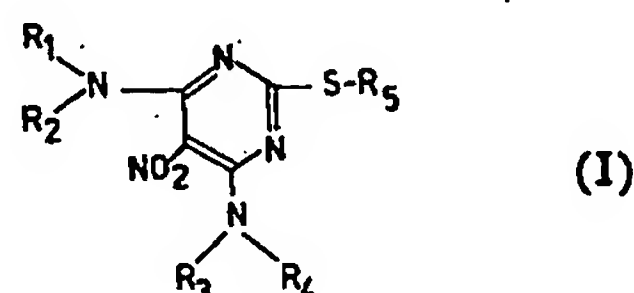
## (54) AGENT FOR THE REGULATION OF PLANT GROWTH

(71) We, CIBA-GEIGY A.G. a Swiss body corporate, of Basle, Switzerland, do hereby declare the invention for which we pray that a patent may be granted to us, and the method by which it is to be performed, to be particularly described in and by the following statement:—

The present invention relates to pyrimidine derivatives and to processes for their production, as well as to agents regulating plant growth which contain these pyrimidine derivatives as active substances.

Certain 2,4 - bis(subst.amino) - pyrimidines are described in the French Patent No. 1,572,620 as fungicides and insecticides. In the Dutch Patent No. 68.14057, substituted pyrimidines are mentioned which have fungicidal activity against, in particular, phytopathogenic fungi on fruit and vegetable plants.

According to the present invention there is provided a 5-nitropyrimidine of the formula:



wherein

R<sub>1</sub> represents an alkyl group having from 2 to 6 carbon atoms, an alkenyl or alkynyl radical having from 3 to 5 carbon atoms, an alkoxyalkyl, alkylaminoalkyl or trialkylammonioalkyl radical having from 1 to 6 carbon atoms in each alkyl moiety, a hydroxyalkyl or cyanoalkyl radical having from 1 to 4 carbon atoms in the alkyl moiety, or a cycloalkyl group having from 3 to 6 carbon atoms and optionally substituted by methyl or ethyl,

R<sub>2</sub> and R<sub>3</sub>, which may be the same or different, each represent a hydrogen atom or

[Price 33p]

an alkyl group having from 1 to 7 carbon atoms;

R<sub>4</sub> represents a hydrogen atom, an alkyl group having from 1 to 7 carbon atoms, or a cycloalkyl group having from 3 to 6 carbon atoms and optionally substituted by methyl or ethyl; and

R<sub>5</sub> represents an alkyl group having from 1 to 6 carbon atoms with the proviso that:

R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> taken together and/or R<sub>3</sub> and R<sub>4</sub> taken together may represent a polymethylene group in which a methylene group may be replaced by an oxygen atom or a —NH— group or a group



wherein R' stands for a C<sub>1</sub>—C<sub>6</sub> alkyl group; or an acid addition salt thereof with an inorganic or organic acid or a quaternary salt thereof.

It has surprisingly been found that the compounds of formula I and their acid addition and quaternary salts have the property of regulating plant metabolism, without noticeably having any detrimental herbicidal effect on emerged plants.

The alkyl radicals in formula I may be straight-chain or branched radicals such as, e.g. methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, sec.butyl, tert.butyl, n-pentyl, n-hexyl, and the isomers of the C<sub>5</sub>- and C<sub>6</sub>-alkyl radicals. Preferred alkyl radicals of R<sub>2</sub> to R<sub>4</sub> contain 1 to 6 carbon atoms. The straight-chain or branched alkyl radicals having 1 to 6 or 2 to 6 carbon atoms form moreover the alkyl moieties of alkoxyalkyl, alkylaminoalkyl, trialkylammonioalkyl groups. Alkenyl radicals in formula I are straight-chain or branched radicals having 3 to 5 carbon atoms, e.g. propenyl, butenyl and pentenyl radicals; preferred radicals are the allyl, methallyl, 3-methylbutenyl or n-butenyl radicals. Alkynyl radicals preferably contain



3 to 5 carbon in a straight chain; propynyl and butynyl radicals are preferred such as the 2-propynyl radical, or a propynyl radical substituted by methyl or ethyl. Cycloalkyl radicals having 3 to 6 ring carbon atoms are cyclopropyl, cyclobutyl, cyclopentyl and cyclohexyl. These rings can be substituted by methyl or ethyl.

A heterocycle formed by the symbol-pairs  $R_1/R_2$  and  $R_3/R_4$  with the adjacent nitrogen atom preferably contains 3 to 7 and 5 to 7 ring members, respectively. Such heterocycles are, for example, aziridine, pyrrolidine, piperidine, hexahydroazepine, piperazine, N-methylpiperazine and N-phenylpiperazine, or morpholine.

By addition salts are meant the salts with inorganic or organic strong acids, preferably hydrochloric acid, hydrobromic acid, phosphoric acid, sulphuric acid, nitric acid, fluoroboric acid ( $\text{HBF}_4$ ), perchloric acid, methyl- or ethylsulphuric acid, halogenobenzoic acids, trichloroacetic acid, and aromatic sulphonic acids such as methanesulphonic acid or p-toluenesulphonic acid. Suitable for the formation of quaternary salts of the pyrimidine derivatives of formula I wherein  $R_1$  denotes a trialkylammonioalkyl radical are the corresponding anions of inorganic or organic acids of the mentioned type, as well as weak acids such as naphthoic acid, benzoic acid, acetic acid, aminoacetic acid, propionic acid, halogeno-propionic acid, aliphatic dicarboxylic acids, e.g. oxalic acid, tartaric acid or maleic acid.

Preferred compounds are compounds of formula I and their salts wherein

$R_1$  represents an alkyl radical having 2 to 6 carbon atoms, a cycloalkyl radical having 3 to 5 carbon atoms, or an alkenyl or alkynyl radical having 3 or 4 carbon atoms,

$R_2$  represents hydrogen,

$R_3$  represents hydrogen or a methyl group,

$R_4$  represents hydrogen, a methyl, ethyl or isopropyl group, and

$R_5$  represents a methyl or ethyl group.

Particularly important compounds as pre-emergent herbicides are the representative compounds of formula I and their salts wherein  $R_1$  represents a branched alkyl group having 3 to 5 carbon atoms,

$R_2$  and  $R_3$  represent hydrogen,

$R_4$  represents an ethyl or isopropyl group, and

$R_5$  represents a methyl group.

The compounds of formula I and their salts influence plant growth in different ways. Principally, they inhibit, retard or prevent germination. As already mentioned, the pyrimidine derivatives of formula I in the normally applied amounts are practically non-phytotoxic towards the emerged plants; the said active substances do, however, inhibit growth in height in the case of various species of plants. With very high dosage amounts

exceeding 10 kg of AS per hectare, the plants can be damaged in differing ways also after emergence, and may even wither. The active substances of formula I also have fungicidal activity, especially phytofungicidal activity.

According to the invention also provides a method of regulating the growth of plants at a locus which method comprises applying to the locus a growth-regulating amount of a compound of formula I or acid addition of quaternary salt thereof.

The new agents are particularly suitable for the treatment of corn and of lawns. With regard to corn, the growth in height is reduced, without any reduction in crop yield being observed. If, for example, emerged plants in the form of summer wheat, rye, oats and rice (plants in the 2-leaf stage) are treated with 0.05% dispersions of the following active substances:

- 2 - methylthio - 4 - ethylamino - 5 - nitro-6-methylamino-pyrimidine, 70
  - 2 - methylthio - 4 - isopentylamino - 5-nitro-6-methylamino-pyrimidine, 75
  - 2 - methylthio - 4,6 - bis - ethylamino - 5-nitro-pyrimidine, 80
  - 2 - methylthio - 4 - cyanomethylamino - 5-nitro-6-ethylamino-pyrimidine, 85
  - 2 - methylthio - 4 - tert.butylamino - 5 - nitro-6-ethylamino-pyrimidine, 90
  - 2 - methylthio - 4 - (2' - pentylamino) - 5-nitro-6-ethylamino-pyrimidine, 95
  - 2 - methylthio - 4 - (3' - pentylamino) - 5-nitro-6-ethylamino-pyrimidine, 100
  - 2 - methylthio - 4 - (sec.butylamino) - 5-nitro-6-isopropylamino-pyrimidine, 105
  - 2 - methylthio - 4 - propylamino - 5 - nitro-6-isopropylamino-pyrimidine, 110
  - 2 - methylthio - 4 - ethylamino - 5 - nitro-6 - [3' - (2',4' - dimethyl) - pentylamino]-pyrimidine, 115
  - 2 - methylthio - 4 - ethylamino - 5 - nitro-6 - [2' - (3' - methyl) - pentylamino]-pyrimidine, 120
  - 2 - methylthio - 4,6 - bis - (isopropylamino)-5-nitro-pyrimidine, 125
  - 2 - methylthio - 4 - ethylamino - 5 - nitro-6-n-propylamino-pyrimidine, 130
  - 2 - methylthio - 4 - ethylamino - 5 - nitro-6-sec-butylamino-pyrimidine, 135
  - 2 - methylthio - 4 - ethylamino - 5 - nitro - 6-cyclopropylamino-pyrimidine, 140
  - 2 - methylthio - 4 - ethylamino - 5 - nitro - 6-isoamylamino-pyrimidine, 145
  - 2 - methylthio - 4 - ethylamino - 5 - nitro-6-allylamino-pyrimidine, 150
  - 2 - methylthio - 4 - dimethylamino - 5 - nitro-6-cyclopropylamino-pyrimidine, 155
  - 2 - methylthio - 4 - isopropylamino - 5-nitro-6-(3'-pentylamino)-pyrimidine, 160
- then a 50—60% retardation of growth in height is obtained after 21 days. The plants are strong and dark green in colour. Similar results are obtained in the case of ornamental plants, e.g. *Impatiens* spp., and in the case

- of soya bean, with application of 0.1% dispersions of active substance. The condition of the test plants is likewise very good. With the treatment of existing cultivated lawns, the growth in height of the lawn grasses is retarded and tillering increased. Weeds in lawns, such as, e.g. *Poa annua*, dandelion, species of plantain or thistles, which vigorously and rapidly run to seed, are very intensively checked and thus effectively removed from cultivated lawns. With a lawn mixture consisting of *Poa pratensis*, *Festuca ovina*, *Festuca rubra* and *Lolium*, the reduction in height is between 30 and 70% (applied amount = 5 kg per hectare).
- Furthermore, the new active substances can be employed also as agents for regulating growth, for the reduction of fruit setting, for the thinning of fruit crops, for fruit abscission or for the retardation of blossoming, and, moreover, as agents for effecting defoliation or for the prevention of undesirable side shoots (e.g. in the case of tomato plants, tobacco plants, ornamental plants or grape vines). To be emphasised, in particular, is the use of the new active substances for the prevention of sprouting in the case of stored tubers, e.g. in the case of ornamental plant bulbs, potatoes, or onions. In small doses, nitropyrimidines of formula I impart to a treated plant a greater degree of insensitivity to dryness, to frost and to a higher salt content in the soil.
- In particular, the new agents can be employed, however, as pre-emergent herbicides in the most diverse cultivated crops, such as corn, maize, rice, cotton, soya beans, sorghum, sugar beet, potatoes, beans or groundnuts. The amounts applied differ and are dependent on the time of application. They are between 0.1 and 5 kg of active substance per hectare in the case of application before emergence of the plants, and, preferably, up to 4 kg per hectare for the treatment of existing cultivated lawns. An amount of usually up to 5 kg per hectare is applied to prevent weed infestation, e.g. of railway embankments, factory sites or streets.
- The activity of the compounds of the invention is illustrated in the following tests.
- Herbicidal action with application of the active substances before emergence of the plants (pre-emergence application)
- a) The active substances are mixed with compost soil in a concentration of 60 mg of active substance per litre of soil. The following test plants are sown in this soil (seed trays):
- Solanum Lycopersianum*,  
*Setaria italica*,  
*Avena sativa*,  
*Lolium perenne*,  
*Sinapis alba*.
- The seed trays are subsequently maintained at 22° to 25° with 50 to 70% humidity in a greenhouse. The test results are evaluated after 20 days. The evaluation is made on the basis of the following scale of values:
- 1 = plants destroyed,  
 2—4 = intermediate stages of damage,  
 9 = plants undamaged (control),  
 — = not tested.

Active substance	Solanum Lycopers	Setaria italica	Avena sativa	Lolium perene	Sinapis alba	Vicia sativa	Stellaria media
2-Methylthio-4,6-bis-propylamino-5-nitro-pyrimidine	5	2	5	2	3	—	—
2-Methylthio-4-ethylamino-5-nitro-6-amino-pyrimidine	2	1	3	1	2	—	—
2-Methylthio-4-isopropylamino-5-nitro-6-methylamino-pyrimidine	3	2	4	3	3	—	—
2-Methylthio-4-sec-butylamino-5-nitro-6-methylamino-pyrimidine	3	2	4	4	4	—	—
2-Methylthio-4,6-bis-cyclopropylamino-5-nitro-pyrimidine	2	2	2	2	2	—	—
2-Methylthio-4-ethylamino-5-nitro-6-dimethylamino-pyrimidine	2	2	2	2	2	—	—
2-Methylthio-4-isopropylamino-5-nitro-6-dimethylamino-pyrimidine	2	1	2	1	3	—	—
2-Methylthio-4-isobutylamino-5-nitro-6-dimethylamino-pyrimidine	2	2	3	5	4	—	—
2-Methylthio-4,6-bis-sec-butylamino-5-nitro-pyrimidine	4	2	5	2	—	—	—
2-Methylthio-4-ethylamino-5-nitro-6-sec-butylamino-pyrimidine	2	1	2	1	2	2	—
2-Methylthio-4-ethylamino-5-nitro-6-(pentyl-3'-amino)-pyrimidine	2	1	2	2	2	—	1
2-Methylthio-4-isopropylamino-5-nitro-6-(pentyl-3'-amino)pyrimidine	3	1	2	1	4	—	1

b) Immediately after the sowing of the test plants, the active substances are applied as an aqueous suspension, obtained from a 25% wettable powder, to the surface of the soil. The seed trays are then maintained at 22°—23° with 50—70° relative humidity. The results of the test are assessed after 28 days. The following were used as test plants:

*Weeds:*

- 10 Poa trivialis,  
Lolium multiflorum,  
Alopecurus myosuroides,  
Digitaria sanguinalis,  
Amaranthus docendens,  
Setaria italica,

- Echinochloa crus galli,  
Rottboellia exalt.  
*Cultivated plants:*  
soya bean (Glycine hispida),  
cotton (Gossypium herbaccara),  
maize (Zea Mais),  
wheat (Triticum vulgare),  
oats (Avena sativa),  
rice (Oryza),  
sugar beet (Beta),  
sorghum (Sorghum hybridum).

The respective amounts applied in this test are shown in the following tables. The evaluation is on the basis of the scale of values given under Test a).

Active substance:	Applied amount in kg/hectare	Poa trivialis	Lolium multiflorum	Alopecurus myosuroides	Digitaria sanguinalis	Amaranthus docendens	Setaria italica	Echinochloa crus galli	Rottboellia exalt.
2-Methylthio-4,6-bis-isopropylamino 5-nitro-pyrimidine	4 2 1	1 1 1	2 2 5	2 2 —	1 2 2	2 2 5	2 3 4	2 2 3	— — —
2-Methylthio-4-sec-butylamino-5-nitro- 6-ethylamino-pyrimidine	4 2 1	1 1 1	2 3 3	2 3 5	1 2 2	2 2 2	2 2 2	2 2 2	— — —
2-Methylthio-4-ethylamino-5-nitro- 6-cyclopropylamino-pyrimidine	4 2 1	1 1 2	1 2 4	2 3 5	2 2 3	2 2 2	2 2 3	2 2 5	— — —
2-Methylthio-4-isopropylamino-5-nitro- 6-ethylamino-pyrimidine	4 2 1	1 1 —	1 2 5	2 4 —	3 4 5	2 3 4	— — —	— — —	— — —

Active substance:	Applied amount in kg/hectare	Poa trivialis	Lolium multiflorum	Alopecurus myosuroides	Digitaria sanguinalis	Amaranthus docendens	Setaria italica	Echinochloa crus galli	Rotboellia exalt.
2-Methylthio-4,6-bis-ethylamino- 5-nitro-pyrimidine	4 2 1	1 1 1	2 3 5	2 3 3	2 2 3	2 3 4	1 1 1	1 1 1	1 1 1
2-Methylthio-4-propylamino-5-nitro- 6-ethylamino-pyrimidine	4 2 1	1 1 5	2 2 5	2 3 4	- - -	2 2 3	- - -	- - -	- - -
2-Methylthio-4-ethylamino-5-nitro- 6-methylamino-pyrimidin	4 2 1	1 1 3	- - -	- - -	2 2 5	2 2 5	2 2 3	- - -	- - -
2-Methylthio-4-ethylamino-5-nitro- 6-(pentyl-3'-amino)-pyrimidine	4 2 1	- - -	2 5 8	1 1 2	1 1 1	1 1 1	1 1 1	1 1 1	2 8 8
2-Methylthio-4-isopropylamino-5-nitro- 6-(pentyl-3'-amino)-pyrimidine	4 2 1	- - -	2 2 4	2 2 2	1 2 2	1 2 2	1 1 2	1 1 1	1 2 2

Active substance:	Applied amount kg/hect.	Soya bean	Cotton	Maize	Wheat	Oats	Dry rice	Sugar beet
2-Methylthio-4,6-bis-isopropyl- amino-5-nitro-pyrimidine	4 2 1	9 9 9	9 9 9	— — —	8 8 9	— — —	— — —	— — —
2-Methylthio-4-sec-butylamino- 5-nitro-6-ethylamino-pyrimidine	4 2 1	9 9 9	9 9 9	— 8 8	— — 8	8 9 9	7 7 8	— — 6
2-Methylthio-4-ethylamino- 5-nitro-6-cyclopropylamino- pyrimidine	4 2 1	8 9 9	9 9 9	8 8 9	8 9 9	8 9 9	— — —	— — —
2-Methylthio-4-isopropylamino- 5-nitro-6-ethylamino-pyrimidine	4 2 1	8 9 9	8 9 9	7 8 8	8 9 9	7 8 9	— — —	— — —
2-Methylthio-4,6-bis-ethylamino- 5-nitro-pyrimidine	4 2 1	9 9 9	8 9 9	8 8 9	7 8 8	8 8 8	— — —	— — —
2-Methylthio-4-propylamino- 5-nitro-ethylamino-pyrimidine	4 2 1	7 8 9	7 8 8	7 8 8	8 9 9	— — —	— — —	— — —
2-Methylthio-4-ethylamino- 5-nitro-6-methylamino-pyrimidine	4 2 1	9 9 9	9 9 9	7 7 8	7 9 9	7 8 9	— — —	— — —
2-Methylthio-4-ethylamino-5- nitro-6-(pentyl-3'-amino)- pyrimidine	4 2 1	8 8 9	9 9 9	7 8 9	8 8 9	8 7 8	— 8 8	— 7
2-Methylthio-4-isopropylamino- 5-nitro-6-(pentyl-3'-amino)- pyrimidine	4 2 1	7 7 7	7 7 9	— 6 7	— 7 7	— — 7	— — 5	— 6 8

Also the following compounds are tested by degree of effectiveness with applied amounts of 4 kg of A.S./hectare appear before the procedure described under Method b). comma, and the values with applied amounts of 2 kg of A.S./hectare after the comma.

Compound No.	Beta Sugar beet	Cotton	Soya Glycine	Water rice Oryza	Dry rice Oryza	Sorghum hybridum	Maize Zea	Wheat Triticum	Oats Avena	Poa trivialis	Lolium multiflorum	Alopecurus myos	Digitaria sanguin.	Amaranthus spez.	Setaria italica	Echinochloa crusgalli	Rottboellia exalt.
4	8,8	7,8	7,8	3,6	8,7	7,8	7,8	8,9	3,4	1,1	2,2	2,3	3,3	2,2	3,4	3,7	-
6	9,9	-	9,9	8,9	9,9	-	9,9	8,8	8,8	3,9	9,9	8,8	3,3	5,7	2,7	2,3	-
9	8,9	8,8	8,8	8,9	8,9	7,8	8,9	8,9	8,9	-	9,9	2,2	1,2	2,2	1,1	1,3	-
10	7,7	-	9,9	8,9	8,9	8,9	9,9	9,9	9,9	5,6	8,9	6,7	3,8	3,4	8,8	4,7	-
12	9,9	9,9	2,8	3,4	7,7	2,8	8,8	9,9	9,9	1,1	3,8	1,2	1,1	2,2	2,3	2,2	-
15	4,7	8,9	8,9	6,6	8,9	8,9	6,8	8,9	7,8	1,1	1,2	2,4	3,4	2,3	2,7	1,5	-
22	9,9	2,7	6,6	9,9	9,9	8,9	8,9	9,9	9,9	1,3	9,9	9,9	2,2	2,2	2,2	2,2	-
23	9,9	5,5	6,7	9,9	9,9	9,9	9,9	9,9	9,9	2,3	7,8	9,9	2,2	2,7	2,7	2,2	-
25	9,9	9,9	9,9	4,8	9,9	6,7	9,9	8,8	8,8	1,2	8,8	3,6	2,5	3,3	2,7	2,6	-
26	8,8	8,9	8,9	8,9	8,9	7,7	8,8	8,9	9,9	6,6	8,9	7,7	2,7	4,6	6,7	2,8	-
27	9,9	9,9	9,9	9,9	9,9	8,8	8,8	9,9	9,9	3,5	9,9	8,8	3,4	3,4	2,6	2,7	-
28	8,8	9,9	8,8	8,9	9,9	7,9	8,9	8,9	8,9	7,9	9,9	8,8	1,7	2,3	2,7	3,7	-
29	3,3	9,9	2,4	2,3	7,7	2,3	8,9	9,9	9,9	1,1	1,3	1,1	1,1	2,2	1,1	2,4	-



Compound No.	Beta Sugar beet	Cotton	Soja Glycine	Water rice Oryza	Dry rice Oryza	Sorghum hybridum	Maize Zea	Wheat Triticum	Oats Avena	Poa trivialis	Lolium multiflorum	Alopecurus myos.	Digitaria sanguin.	Amaranthus spez.	Setaria italica	Echinochloa crusgalli	Rottboellia exell.
30	3,7	9,9	2,8	7,8	8,9	9,9	3,8	8,9	8,9	1,1	9,9	2,2	1,1	2,2	1,2	2,6	-
31	9,9	8,9	9,9	9,9	9,9	9,9	9,9	9,9	9,9	1,1	8,9	2,2	1,2	3,8	2,3	2,3	-
32	9,9	9,9	9,9	8,8	8,8	9,9	7,8	8,9	9,9	1,2	9,9	2,3	2,3	6,8	2,3	1,2	-
33	9,9	8,9	9,9	7,9	8,9	8,8	9,9	9,9	9,9	1,7	9,9	3,8	2,8	5,8	2,7	1,4	-
38	9,9	9,9	9,9	3,7	3,8	2,3	5,6	8,9	3,4	1,1	2,2	2,2	1,2	2,5	2,3	2,2	-
45	2,9	9,9	9,9	5,5	2,3	6,8	9,9	8,8	8,8	1,1	1,2	2,2	1,1	1,1	2,3	2,2	-
47	4,9	9,9	9,9	7,8	9,9	8,9	8,9	9,9	9,9	2,6	9,9	2,7	2,7	7,9	7,9	1,8	-
48	9,9	9,9	9,9	6,6	7,8	9,9	8,9	9,9	9,9	-	9,9	9,9	1,1	2,3	2,2	1,2	-
49	3,8	9,9	9,9	4,7	7,8	7,7	8,9	8,9	4,8	-	2,3	2,3	1,1	1,2	1,1	1,1	7,8
52	7,7	9,9	8,9	2,4	8,8	2,2	2,5	8,9	6,7	-	7,2	1,1	1,1	2,2	1,1	1,1	-
53	9,9	7,8	8,8	7,8	4,8	8,8	9,9	9,9	8,8	-	9,9	1,1	1,1	2,2	2,2	2,2	-
54	9,9	7,8	9,9	6,7	7,9	8,8	9,9	8,9	8,9	-	9,9	1,2	1,1	2,3	1,2	1,1	-
55	9,9	9,9	8,9	6,8	8,8	7,8	9,9	9,9	9,9	-	8,8	2,2	2,2	6,6	3,7	2,7	-
56	8,8	8,8	9,9	7,8	7,7	8,8	8,9	9,9	8,9	-	9,9	2,3	2,3	4,9	2,4	2,3	-

Compound No.	Beta Sugar beet	Cotton	Soja Glycine	Water rice Oryza	Dry rice Oryza	Sorghum hybridum	Maize Zea	Wheat Triticum	Oats Avena	Poa trivialis	Lolium multiflorum	Alopecurus myos.	Digitaria sanguin.	Amaranthus spez.	Setaria italica	Echinochloa crusgalli	Rottboellia exalt.
57	7,8	9,9	9,9	3,7	4,9	7,8	9,9	9,9	9,9	-	9,9	1,2	2,4	2,2	2,2	1,2	-
58	3,7	7,8	9,9	4,7	8,8	7,8	8,9	9,9	9,9	-	9,9	1,1	1,2	1,2	1,2	1,2	-
59	9,9	9,9	8,9	8,9	7,8	9,9	8,9	9,9	9,9	-	9,9	8,9	1,2	9,9	4,4	2,7	-
60	8,9	9,9	8,8	8,9	8,9	8,9	9,9	9,9	9,9	-	9,9	2,9	1,1	8,9	2,2	3,5	-
61	8,8	9,9	8,9	7,8	7,9	9,9	9,9	8,9	9,9	-	8,9	3,7	1,1	3,4	1,1	2,4	-
62	7,8	8,2	8,8	7,8	8,9	7,8	8,8	7,9	2,8	-	2,8	3,3	1,2	4,5	2,4	1,6	-
66	8,8	9,9	8,9	3,6	6,4	8,8	8,9	8,9	7,9	-	4,7	3,7	1,1	2,2	1,2	1,1	7,7
76	9,9	7,9	9,9	8,9	9,9	9,9	8,9	9,9	9,9	-	8,9	9,9	1,1	2,3	1,3	9,9	9,9
81	4,4	9,9	9,9	9,9	8,9	8,9	9,9	9,9	9,9	-	8,8	9,9	1,2	2,2	3,3	9,9	3,9

The invention further provides plant growth regulating compositions which comprise, as active ingredient, a compound of formula I, or acid addition or quaternary salt thereof

5 together with a solid extender, an aerosol propellant and/or a surface active agent. The compositions may be produced in a manner known per se e.g. by the intimate mixing and grinding of active substances of the

10 general formula I with an extender and/or surface active agent and e.g. solvents which are inert to the active substances. The active substances can be obtained and used in the following forms:

15 solid preparations: dusts, scattering agents, granulates, (coated granulates, impregnated granulates and homogeneous granulates);

20 water-dispersible concentrates of the active substance: wettable powders, pastes, emulsions;

liquid preparations: solutions.

The solid preparations (dusts, scattering agents, granulates) are produced by the mixing of the active substances with solid extenders. Suitable extenders are, e.g. kaolin,

25 talcum, bole, loess, chalk, limestone, ground limestone, attapulgit, dolomite, diatomaceous earth, precipitated silicic acid, alkaline-earth silicates, sodium and potassium aluminium silicates (feldspar and mica), calcium and magnesium sulphates, magnesium oxide, ground synthetic materials, fertilisers such as ammonium sulphate, ammonium phosphate,

30 ammonium nitrate, urea, ground vegetable products such as bran, bark dust, sawdust, ground nutshells, cellulose powder, residues of plant extractions or active charcoal alone or in admixture with each other.

40 The particle size of the extenders is for dusts advantageously up to about 0.1 mm; for scattering agents from about 0.075 mm to 0.2 mm; and for granulates 0.2 mm or coarser.

45 The concentrations of active substance in the solid preparation forms are from 0.5 to 80%.

To these mixtures may also be added additives stabilising the active substance, and/or

50 non-ionic, anionic-active, and cation-active substances, which, for example, improve the adhesiveness of the active substances on plants and on parts of plants (adhesives and agglutinants), and/or ensure a better wettability (wetting agents) and dispersibility (dispersing agents). Suitable adhesives are, for example, the following: olein/chalk mixture, cellulose derivatives (methyl cellulose, carboxymethyl cellulose), hydroxyethylene

60 glycol ethers of monoalkyl and dialkyl phenols having 5 to 15 ethylene oxide radicals per molecule and 8 to 9 carbon atoms in the alkyl radical, ligninsulphonic acid, its alkali metal and alkaline-earth metal salts, polyethylene glycol ethers ("Carbowaxes"—Carbowax is a

65

registered Trade Mark), fatty alcohol polyethylene glycol ethers having 5 to 20 ethylene oxide radicals per molecule and 8 to 18 carbon atoms in the fatty alcohol moiety, condensation products of ethylene oxide, propylene oxide, polyvinyl pyrrolidones, polyvinyl alcohols, condensation products of urea and formaldehyde, as well as latex products.

Water-dispersible concentrates of active substance, i.e. wettable powders, pastes and emulsion concentrates, are agents which can be diluted with water to obtain any desired concentration. They consist of active substance, extender, optionally additives which stabilise the active substance, surface-active substances, and anti-foam agents and, optionally, solvents. The concentration of active substance in these agents is 5 to 80%.

The wettable powders and the pastes are obtained by the mixing and grinding of the active substances with dispersing agents and pulverulent extenders, in suitable devices, until homogeneity is attained. Suitable extenders are, e.g. those previously mentioned in the case of solid preparations. It is advantageous in some cases to use mixtures of different extenders. As dispersing agents it is possible to use, e.g.: condensation products of sulphonated naphthalene and sulphonated naphthalene derivatives with formaldehyde, condensation products of naphthalene or of naphthalenesulphonic acids with phenol and formaldehyde, as well as alkali, ammonium and alkaline-earth metal salts of ligninsulphonic acid, also alkylaryl sulphonates, alkali metal salts and alkaline-earth metal salts of dibutyl naphthalenesulphonic acid, fatty alcohol sulphates such as salts of sulphated hexadecanols, heptadecanols, octadecanols, and salts of sulphated fatty alcohol glycol ether, the sodium salt of oleyl methyl tauride, di-tertiary acetylene glycols, dialkyl dilauryl ammonium chloride, and fatty acid alkali-metal and alkaline-earth metal salts.

Suitable anti-foaming agents are, for example, silicones.

The active substances are so mixed, ground, sieved and strained with the above mentioned additives that the solid constituent in the case of wettable powders has a particle size not exceeding 0.02 to 0.04 mm, and in the case of pastes not exceeding 0.03 mm. Dispersing agents such as those mentioned in the preceding paragraphs, organic solvents and water are used in the preparation of emulsion concentrates and pastes. Suitable solvents are, e.g. the following: alcohols, benzene, xylenes, toluene, dimethylsulphoxide, N,N-dialkylated amides, N-oxides of amines, especially trialkylamines, and mineral oil fractions boiling in the range of 120 to 350°. The solvents must be practically odourless, non-phytotoxic, inert to the active substances, and not readily inflammable.

Furthermore, the agents according to the

invention can be used in the form of solutions. For this purpose the active substance (or several active substances) is (or are) dissolved in suitable organic solvents, mixtures of solvents, water, or mixtures of organic solvents with water. As organic solvents it is possible to use aliphatic and aromatic hydrocarbons, their chlorinated derivatives, alkyl-naphthalenes, mineral oils on their own or in admixture with each other. The solutions should contain the active substances in a concentration of from 1 to 20%. These solutions can be applied either with the aid of a propellant gas (as a spray), or with special spraying devices (such as aerosol).

Other biologically active substances or agents may be added to the described agents according to the invention. For the widening of their sphere of action, the new agents may also contain, in addition to the stated compounds of the general formula I, e.g. insecticides, fungicides, bactericides, fungistatics, bacteriostatics or nematocides. The agents according to the invention can also contain fertilisers and trace elements.

Compositions containing the new active substances of the general formula I are described in the following. The term 'parts' denotes parts by weight.

#### 30 Granulate

The following substances are used for the preparation of a 5% granulate:

5 parts of 2-methylthio-4-ethylamino-5-nitro-6-sec-butylamino-pyrimidine,  
 0.25 parts of epichlorohydrin,  
 0.25 parts of cetyl polyglycol ether,  
 3.50 parts of polyethylene glycol,  
 91 parts of kaolin (particle size 0.3 to 0.8 mm).

The active substance is mixed with epichlorohydrin and the mixture dissolved in 6 parts of acetone; polyethylene glycol and cetyl polyglycol ether are thereupon added to the solution. The solution obtained in this manner is sprayed on to kaolin, and subsequently evaporated in vacuo.

#### Wettable powder

The following constituents are used for the preparation of a) a 50%, b) a 25%, and c) a 10% wettable powder:

a) 50 parts of 2-methylthio-4-ethylamino-5-nitro-6-(pent-3'-ylamino)-pyrimidine,  
 5 parts of sodium dibutyl-naphthyl sulphate,  
 3 parts of naphthalenesulphonic acid/phenolsulphonic acid/formaldehyde condensate 3:2:1,  
 20 parts of kaolin,  
 22 parts of Champagne chalk;

b) 25 parts of 2-methylthio-4-isopropylamino-5-nitro-6-methylamino-pyrimidine,  
 5 parts of the sodium salt of oleyl-methyl tauride,  
 2.5 parts of naphthalenesulphonic acid/formaldehyde condensate,  
 0.5 parts of carboxymethyl cellulose,  
 5 parts of neutral potassium aluminium silicate,  
 62 parts of kaolin;  
 c) 10 parts of 2-methylthio-4-sec-butylamino-5-nitro-6-methylamino-pyrimidine,  
 3 parts of a mixture of the sodium salts of saturated fatty alcohol sulphates,  
 5 parts of naphthalenesulphonic acid/formaldehyde condensate,  
 82 parts of kaolin.

The stated active substance is absorbed onto the corresponding extenders (kaolin and chalk), and the whole subsequently mixed and ground. Wettable powders having excellent wettability and suspension properties are thus obtained. From such wettable powders can be obtained, by dilution with water, suspensions of any desired concentration of active substance. Such suspensions are used for the control of weeds and wild grasses in cultivated crops by the pre-emergence process, and for the treatment of lawns.

#### Paste

The following substances are used for the preparation of a 45% paste:

45 parts of 2-methylthio-4-isopropylamino-5-nitro-6-(pent-3'-ylamino)-pyrimidine,  
 5 parts of sodium aluminium silicate,  
 14 parts of cetyl polyglycol ether having 8 moles of ethylene oxide,  
 1 part of oleylpolyglycol ether having 5 moles of ethylene oxide,  
 2 parts of spindle oil,  
 10 parts of polyethylene glycol,  
 23 parts of water.

The active substance is intimately mixed and ground, in suitable devices, with the additives. A paste is thus obtained from which can be produced, by dilution with water, suspensions of any desired concentration.

#### Emulsion concentrate

The following ingredients are mixed together for the preparation of a 25% emulsion concentrate:

25 parts of 2-methylthio-4-ethylamino-5-nitro-6-dimethylamino-pyrimidine,  
 5 parts of a mixture of nonylphenolpolyoxyethylene and calcium dodecylbenzenesulphonate,



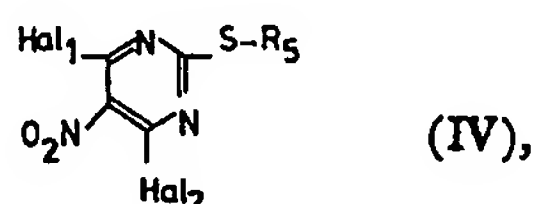
35 parts of 3,5,5 - trimethyl - 2 - cyclohexen-1-one,  
35 parts of dimethylformamide.

5 This concentrate can be diluted with water to obtain emulsions of suitable concentrations. Such emulsions are suitable for the control of weeds in cultivated crops.

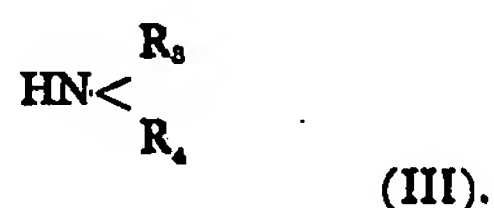
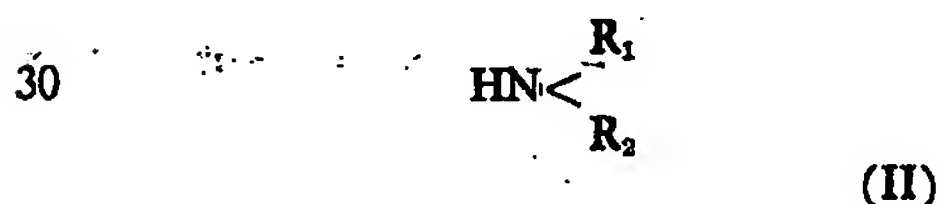
10 Instead of the active substance given in each of the preceding preparation examples, it is also possible to employ any other one of the compounds embraced by formula I.

15 The invention also provides a compound of formula I or an acid addition or quaternary salt thereof in a container which bears instructions for use of the compound in regulating the growth of plants at a locus.

20 The new nitropyrimidine derivatives of formula I may be prepared from a corresponding 2 - alkylthio - 4,6 - dihalogen - 5 - nitropyrimidine of formula IV:



(wherein Hal<sub>1</sub> and Hal<sub>2</sub>, which may be the same or different, each represent a halogen, preferably chlorine, atom and R<sub>5</sub> has the meaning given under formula I) by the exchange in succession of the halogen atoms in the 4- and 6-position, in the presence of an acid-binding agent, for radicals of amines of formulae II and/or III



35 In formulae II and III, R<sub>1</sub> to R<sub>4</sub> have the meanings given under formula I. The reaction temperatures are generally in the range of from -60° to +120°C, with the exchange of the 1st halogen atom being achieved between -60° and +20°C, and that of the 2nd halogen atom between 10° and 50°C or higher. The stepwise exchange necessary with the introduction of different amines II or III is governed, as is known from analogous chemical processes, by temperature, time and type of solvent.

45 Suitable solvents or diluents for the reactions according to the invention are water, ketones such as acetone or methyl ethyl ketone, ethers and ethereal compounds such as dioxane or tetrahydrofuran, aliphatic and aromatic hydrocarbons and halogenated hydro-

carbons, also nitriles such as acetonitrile, N,N-dialkylated amides such as dimethylformamide, or sulphoxides such as dimethylsulphoxide, as well as mixtures of such solvents with each other.

55 Bases most suitable for the process according to the invention are inorganic bases such as alkali metal and alkaline-earth metal hydroxides, -hydrogen carbonates and -carbonates. Also suitable or organic bases, however, are tertiary amines such as trialkylamines, dialkylanilines, pyridine and pyridine bases. Moreover, the respective amine component of formula II or III, when used in excess, can serve as the base. Sodium hydroxide or potassium hydroxide are preferred.

The starting materials of formula IV can be obtained, by processes known per se, by alkylation of 2-mercapto-4,6-dihydroxypyrimidine with a conventional alkylating agent such as alkyl halide or dialkylsulphuric acid ester, subsequent nitration of the obtained 2 - alkylthio - 4,6 - dihydroxy - pyrimidine with nitric acid or a nitrating mixture, and substitution of the two hydroxy groups by the desired halogen atoms with the aid of phosphoryl halides such as POCl<sub>3</sub>, PCl<sub>5</sub>, PBr<sub>5</sub>, PCl<sub>3</sub>, or with thionyl chloride or thionyl bromide.

80 The nitropyrimidine derivatives of formula I can be produced by a further method in which, with the starting compound being 2,4,6-trihalogen - 5 - nitro - pyrimidine, preferably 2,4,6 - trichloro - 5 - nitro - pyrimidine, the halogen atoms in the 4-position and in the 6-position are exchanged stepwise, in the presence of one of the above mentioned bases, for radicals of amines of formulae II and/or III, and the halogen atom in the 2-position for the radical of a mercaptan of the formula:



The substituent R<sub>5</sub> has the meaning given in the case of formula I. Instead of the free mercaptan of formula V, it is also possible to use the alkali metal salt of this compound.

95 The reaction conditions of the exchange in stages correspond, in principle, to those of the 1st method. The reactions are performed in solvents or diluents inert to the reactants, such as the solvents or diluents mentioned above. The reaction temperatures are between -60° and +120°C. The stage by stage exchange of the halogen atoms is dependent on temperature, time and type of solvent. In principle, the exchange of the 1st halogen atom in the 4-position of the pyrimidine molecule occurs in the range of from -60° to +20°C, that of the 2nd halogen atom in the 6-position in the range of from 10° to 50°C, and that of the 3rd halogen atom in the range of from 30° to 120°C.

For the production of the addition salts, the

pyrimidine derivatives of formula I are reacted, in a manner known per se, with inorganic and organic acids. The acids preferred for pyrimidine derivatives of formula I wherein  $R_1$  has a meaning other than alkylaminoalkyl are the strong acids such as hydrohalic acids, sulphuric acid, fluoboric acid, phosphoric acids or alkylsulphuric acids.

Suitable compounds for the production of quaternary salts of the new pyrimidine derivatives are, in particular, those compounds of formula I in which  $R_1$  represents a dialkylaminoalkyl radical. Such pyrimidines are reacted with an alkylating agent such as, e.g. an alkyl halide or dialkylsulphates. The anion of the thus obtained ammonium salts can readily be exchanged for the anion of any desired inorganic or organic acid, this being effected:

- a) by neutralisation and subsequent reaction with the corresponding acid, or
- b) with the aid of an anion exchanger.

The following examples serve to illustrate the process according to the invention, and variants of the said process. The examples are followed by a list of further pyrimidine derivatives embraced by formula I together with the relevant physical data.

The pyrimidine derivatives given in the tables are produced analogously to the manner described in the examples.

#### Example 1.

- a) An amount of 22.5 g of ethylamine gas is introduced with cooling, at  $-90$  to  $-10^\circ$ , into a solution of 120.1 g of 2-methylthio-4,6-dichloro-5-nitropyrimidine and 50.5 g of triethylamine in 2200 ml of absolute ethanol. After completion of the reaction, the mixture is concentrated by evaporation to dryness; the residue is suspended in cold water, washed, and separated. After recrystallisation from hexane, 2 - methylthio - 4 - chloro - 5 - nitro - 6 - ethylamino - pyrimidine, M.P.  $100$  to  $101^\circ\text{C}$ , is obtained.
- b) An amount of 10 g of sec. butylamine is added dropwise at  $35$  to  $45^\circ$  to a solution of 2 - methylthio - 4 - chloro - 5 - nitro - 6 - ethylamino - pyrimidine in 100 ml of absolute ethanol. After 18 hours' stirring at  $25^\circ$ , the reaction mixture is concentrated by evaporation to dryness, and the residue extracted with ether. After drying, and removal by distillation of the ether, the residue is recrystallised from a 2:1 pentane/hexane mixture. The obtained 2 - methylthio - 4 - sec.-butylamino - 5 - nitro - 6 - ethylamino-pyrimidine has the M.P.:  $45-47^\circ\text{C}$  (Comp. No. 1).

#### Example 2.

- An amount of 50 g (1.11 moles) of ethylamine gas is slowly introduced at ca.  $35^\circ\text{C}$ , without cooling, into a solution of 60.0 g of 2 - methylthio - 4,6 - dichloro - 5 - nitro-

pyrimidine in 750 ml of absolute ethanol. The mixture is subsequently stirred for 2 hours at room temperature, and concentrated at  $45^\circ$  in vacuo to dryness. The residue is suspended in 500 ml of water, separated, and washed with water. The product is recrystallised from a mixture of hexane and pentane in the ratio of 10:1. The obtained 2-methylthio - 4,6 - bis - ethylamino - 5 - nitropyrimidine has the M.P.:  $130-131^\circ\text{C}$ . (Compound No. 2).

Calcul.:

% C: 42.01    H: 5.88    N: 27.22  
S: 12.46

Found:

% C: 42.00    H: 5.83    N: 27.17  
S: 12.31

#### Example 3.

- a) An amount of 184.1 g of n-butyliodide is added to 144.2 g of 2 - mercapto - 4,6-dihydroxy-pyrimidine dissolved in 1000 ml of 2-n aqueous sodium hydroxide solution, and the whole heated for 2 hours at  $85-90^\circ\text{C}$ . After cooling, the reaction mixture is rendered acid, to a congo-red indicator, with ice and concentrated hydrochloric acid. The 2-n-butylthio-4,6-dihydroxy-pyrimidine obtained as a precipitate is separated and dried.
- b) An amount of 20 g of 2-n-butylthio-4,6-dihydroxy-pyrimidine is slowly added, with ice/sodium chloride cooling, to 60 ml of fuming nitric acid. The reaction mixture is stirred for 30 minutes at  $0^\circ$ , and afterwards transferred into ice water. The brown precipitate is then separated, washed with water and dried. The obtained 2-butylthio-4,6-dihydroxy-5-nitropyrimidine has the M.P.:  $155-157^\circ\text{C}$ .
- c) 110 g of 2 - n - butylthio - 4,6 - dihydroxy-5-nitropyrimidine is heated together with 500 ml of phosphorus oxychloride to  $80^\circ$ , and then carefully with 146 ml of diethylaniline in such a manner that the occurring intense exothermic reaction remains controllable. The mixture is subsequently heated for 90 minutes at  $150^\circ\text{C}$  bath temperature and, after cooling, added to ice water. The aqueous solution is then repeatedly extracted with ether. After drying over magnesium sulphate, the ether extracts are separated from the solvent. The residue is taken up in petroleum ether and separated from the oily constituent. After the petroleum ether has been distilled off, the oil is distilled. The obtained 2 - n - butylthio - 4,6 - dichloro - 5-nitropyrimidine has the B.P.:  $135-140^\circ\text{C}/0.001$  Torr.
- d) An amount of 7.7 g of ethylamine gas is passed at  $45-50^\circ$  into the solution of 10 g of 2 - n - butylthio - 4,6 - dichloro - 5-nitropyrimidine in 100 ml of absolute ethanol. The reaction mixture is then concentrated in vacuo to dryness and the residue slurried with water. The undissolved precipitate is

separated and recrystallised from hexane. The obtained 2 - n - butylthio - 4,6 - diethylamino-5-nitro-pyrimidine has the M.P.: 112°C. (Compound No. 3).

#### Example 4.

5 Additions are made successively of 0.44 g of triethylamine and 0.26 g of isopropylamine, at -15° to -10°C, to a solution of 1.0 g of 2,4,6 - trichloro - 5 - nitropyrimidine in  
10 30 ml of diethyl ether. During a stirring time of 10 minutes, a white precipitate of triethylamine hydrochloride is obtained, which is filtered off after completion of the reaction. After concentration by evaporation of the  
15 filtrate, an amount of 800 mg of 2,4-dichloro-5 - nitro - 6 - isopropylamino - pyrimidine is obtained which, after recrystallisation from ether/hexane, melts at 65—70°C.

20 The exchange of the 2nd chlorine atom in 4-position for an amino group, and that of

the 3rd chlorine atom in 2-position for a lower alkylthio group, is performed under the conditions of Example 5.

#### Example 5.

An amount of 3 g of ethylamine gas is introduced at 0° into a solution of 3.7 g of 2,4,6 - trichloro - 5 - nitro - pyrimidine in 50 ml of ethanol. The solution is then maintained for 30 minutes at 5° to 10°C, and subsequently concentrated at 30°C in vacuo to dryness. The residue is washed with water and dried. The obtained 2 - chloro - 4,6 - bis-ethylamino - 5 - nitro - pyrimidine has the M.P.: 130—132°C. If the ethanolic solution of 2 - chloro - 4,6 - bis - ethylamino - 5-nitro-pyrimidine is heated in the presence of sodium hydroxide and equimolar amounts of methyl mercaptan in an autoclave to 50—70°C, then 2 - methylthio - 4,6 - bis - ethylamino - 5 - nitro - pyrimidine is obtained.



TABLE 1

No.	Compounds:	Melting points in °C
4	2-Methylthio-4-n-propylamino-5-nitro-6-ethyl- amino-pyrimidine	114°
5	2-Methylthio-4-ethylamino-5-nitro-6-dimethyl- amino-pyrimidine	173 – 175°
6	2-Methylthio-4-isopentylamino-5-nitro-6-ethyl- amino-pyrimidine	26°
7	2-Methylthio-4-ethylamino-5-nitro-6-methylamino- pyrimidine	119 – 121°
8	2-Methylthio-4-ethylamino-5-nitro-6-amino- pyrimidine	177°
9	2-Methylthio-4-tert.butylamino-5-nitro-6-ethyl- amino-pyrimidine	62 – 64°
10	2-Methylthio-4-(1,1-dimethyl-1-cyano-methyl)- amino-5-nitro-6-ethylamino-pyrimidine	120 – 122°
11	2-Methylthio-4-ethylamino-5-nitro-6-cyclopropyl- amino-pyrimidine	128 – 130°
12	2-Methylthio-4-allylamino-5-nitro-6-ethyl- amino-pyrimidine	110°
13	2-Methylthio-4-sec.butylamino-5-nitro-6-dimethyl- amino-pyrimidine	178°
14	2-Methylthio-4-isopropylamino-5-nitro-6-dimethyl- amino-pyrimidine	181 – 182°
15	2-Methylthio-4-isopropylamino-5-nitro-6-ethyl- amino-pyrimidine	80 – 81°
16	2-Methylthio-4-sec.butylamino-5-nitro-6-methyl- amino-pyrimidine	85 – 87°
17	2-Methylthio-4-isopropylamino-5-nitro-6-methyl- amino-pyrimidine	108 – 110°
18	2-Butylthio-4-isopropylamino-5-nitro-6-ethyl- amino-pyrimidine	76 – 77°
19	2-Butylthio-4-methylamino-5-nitro-6-ethylamino- pyrimidine	88 – 89°
20	2-Methylthio-4-(3-methyl-2-butenylamino)-5- nitro-6-methylamino-pyrimidine	60 – 62°
21	2-Methylthio-4-isopentylamino-5-nitro-6-methyl- amino-pyrimidine	60 – 61°
22	2-Methylthio-4-diethylamino-5-nitro-6-ethyl- amino-pyrimidine	67 – 69°
23	2-Methylthio-4-(2-methoxy-ethylamino)-5-nitro- 6-ethylamino-pyrimidine	112°
24	2-Methylthio-4-hydroxyethylamino-5-nitro-6-ethyl- amino-pyrimidine	147°
25	2-Methylthio-4-isobutylamino-5-nitro-6-ethyl- amino-pyrimidine	60 – 61°

TABLE 1 (cont.)

No.	Compounds:	Melting points in °C
26	2-Methylthio-4-methylamino-5-nitro-6-n-butyl- amino-pyrimidine	75 – 77°
27	2-Methylthio-4-methylamino-5-nitro-6-n-propyl- amino-pyrimidine	106 – 108°
28	2-Methylthio-4-methylamino-5-nitro-6-cyclo- propylamino-pyrimidine	103 – 105°
29	2-Methylthio-4-ethylamino-5-nitro-6-propargyl- amino-pyrimidine	97 – 99°
30	2-Methylthio-4-dimethylamino-5-nitro-6-cyclo- propylamino-pyrimidine	125 – 126°
31	2-Methylthio-4,6-bis-isopropylamino-5-nitro- pyrimidine	102 – 104°
32	2-Methylthio-4,6-bis-ethylamino-5-nitro- pyrimidine	87 – 88°
33	2-Methylthio-4-ethylamino-5-nitro-6-hydroxy- methylamino-pyrimidine	128 – 130°
34	2-Methylthio-4-ethylamino-5-nitro-6-n-butyl- amino-pyrimidine	58 – 60°
35	2-Methylthio-4,6-bis-butylamino-5-nitro- pyrimidine	66°
36	2-Methylthio-4,6-bis-sec.butylamino-5-nitro- pyrimidine	45 – 46°
37	2-Methylthio-4,6-bis-propylamino-5-nitro- pyrimidine	103°
38	2-Methylthio-4,6-bis-isopropylamino-5-nitro- pyrimidine	123 – 124°
39	2-n-Propylthio-4,6-bis-(n-propylamino)-5-nitro- pyrimidine	90 – 92°
40	2-Methylthio-4,6-bis-cyclopentylamino-5- nitro-pyrimidine	76 – 78°
41	2-Methylthio-4,6-bis-cyclopropylamino-5-nitro- pyrimidine	155°
42	2-Methylthio-4,6-bis-cyclohexylamino-5-nitro- pyrimidine	105°
43	2-Methylthio-4,6-bis-dimethylamino-5-nitro- pyrimidine	183 – 184°
44	2-Butylthio-4,6-bis-isopropylamino-5-nitro- pyrimidine	92 – 93°

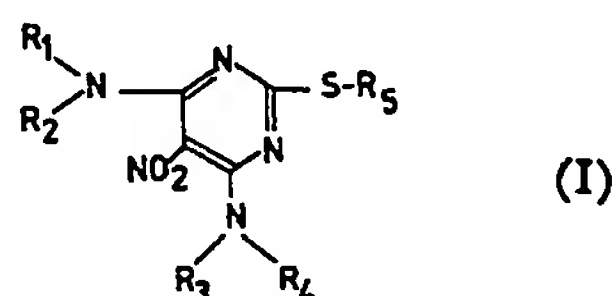
No.	Compounds:	Refractive indices and Melting points in °C
2	2-Methylthio-4,6-bis-(ethylamino)-5-nitro-pyrimidine	148 – 150°
1	2-Methylthio-4-ethylamino-5-nitro-6-sec. butylamino-pyrimidine	45 – 47°
3	2-n-Butylthio-4,6-bis-(ethylamino)-5-nitro-pyrimidine	112°
45	2-Methylthio-4,6-bis(ethylamino)-5-nitro-pyrimidine, p-toluenesulphonate	117°
46	N,N,N-Trimethyl-β-[(2-methylthio-4-ethylamino-5-nitropyrimidin-6)-amino]-ethylammonium-iodide	230 – 232°
47	2-Methylthio-4-ethylamino-5-nitro-6-cyanomethylamino-pyrimidine	177°
48	2-Methylthio-4-ethylamino-5-nitro-6-ethylene-imino-pyrimidine	130°
49	2-Methylthio-4-ethylamino-5-nitro-6-sec.amylamino-pyrimidine	viscous oil n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1.6099
50	2-Methylthio-4-ethylamino-5-nitro-6-(pent-3'-yl)amino-pyrimidine	M.P.: 45 – 47°
51	2-Methylthio-4-ethylamino-5-nitro-6-cyclohexylamino-pyrimidine	116 – 117°
52	2-Methylthio-4-isopropylamino-5-nitro-6-sec.butylamino-pyrimidine	viscous oil n <sub>D</sub> <sup>25</sup> 1.6051
53	2-Methylthio-4-isopropylamino-5-nitro-6-n-propylamino-pyrimidine	68°
54	2-Methylthio-4-ethylamino-5-nitro-6-(2',4'-dimethylpent-3'-yl)amino-pyrimidine	viscous oil n <sub>D</sub> <sup>22</sup> 1.6071
55	2-Methylthio-4-ethylamino-5-nitro-6-(4'-methylhex-2'-yl)amino-pyrimidine	viscous oil n <sub>D</sub> <sup>22</sup> 1.6072
56	2-Methylthio-4-ethylamino-5-nitro-6-neopentylamino-pyrimidine	64 – 65°
57	2-Methylthio-4-ethylamino-5-nitro-6-(3'-methylpent-2'-yl)amino-pyrimidine	viscous oil n <sub>D</sub> <sup>22</sup> 1.6082
58	2-Methylthio-4-ethylamino-5-nitro-6-(2'-methylcyclopropylamino)-pyrimidine	70 – 71°
59	2-Methylthio-4-ethylamino-5-nitro-6-isohexylamino-pyrimidine	viscous oil n <sub>D</sub> <sup>22</sup> 1.6065
60	2-Methylthio-4-ethylamino-5-nitro-6-isoheptylamino-pyrimidine	viscous oil n <sub>D</sub> <sup>22</sup> 1.5973
61	2-Methylthio-4-ethylamino-5-nitro-6-sec.pentylamino-pyrimidine	viscous oil n <sub>D</sub> <sup>22</sup> 1.6161

No.	Compounds:	Refractive indices and Melting points in °C
62	2-Methylthio-4-ethylamino-5-nitro-6-(2'-hydroxyprop-1'-ylamino)-pyrimidine	96°
63	2-Methylthio-4-ethylamino-5-nitro-6-cyclobutylamino-pyrimidine	105 – 106°
64	2-Methylthio-4-isopropylamino-5-nitro-6-(1',2'-dimethylpropylamino)-pyrimidine	viscous oil $n_{D}^{24,5}$ 1.6000
65	2-Methylthio-4-isopropylamino-5-nitro-6-(1'-cyclopropyl-ethylamino)-pyrimidine	$n_{D}^{25}$ 1.6143
66	2-Methylthio-4-ethylamino-5-nitro-6-(1'-cyclopropyl-ethylamino)-pyrimidine	57 – 62°
67	2-Methylthio-4-isopropylamino-5-nitro-6-(pent-2'-ylamino)-pyrimidine	$n_{D}^{25}$ 1.6008
68	2-Methylthio-4-ethylamino-5-nitro-6-(3'-methyl-but-2'-ylamino)-pyrimidine	68 – 69°
69	2-Methylthio-4-methylamino-5-nitro-6-(pent-2'-ylamino)-pyrimidine	$n_{D}^{25}$ 1.6310
70	2-Methylthio-4-methylamino-5-nitro-6-(1'-cyclopropyl-ethylamino)-pyrimidine	91 – 93°
71	2-Methylthio-4-isopropylamino-5-nitro-6-tert.butylamino-pyrimidine	$n_{D}^{25,5}$ 1.6032
72	2-Methylthio-4-ethylamino-5-nitro-6-(N'-methyl-sec.butylamino)-pyrimidine	oil
73	2-Methylthio-4-ethylamino-5-nitro-6-piperidino-pyrimidine	oil
74	2-Methylthio-4-ethylamino-5-nitro-6-(1',1'-dimethyl-2'-hydroxy-ethylamino)-pyrimidine	96 – 98°
75	2-Methylthio-4-ethylamino-5-nitro-6-1'-ethyl-(2'-hydroxy-ethylamino)-pyrimidine	110 – 111°
76	2-Methylthio-4-ethylamino-5-nitro-6-(3'-methyl-but-2'-ylamino)-pyrimidine	75 – 77°
77	2-Methylthio-4-dimethylamino-5-nitro-6-isobutylamino-pyrimidine	178°
78	2-Methylthio-4-ethylamino-5-nitro-6-cyclopentylamino-pyrimidine	80 – 81°
79	2-Methylthio-4-methylamino-5-nitro-6-(pent-3'-yl-amino)-pyrimidine	47 – 54°
80	2-Methylthio-4-methylamino-5-nitro-6-cyclopentylamino-pyrimidine	99 – 102°
81	2-Methylthio-4-dimethylamino-5-nitro-6-cyclopentylamino-pyrimidine	$n_{D}^{24}$ 1.6412

No.	Compounds:	Refractive indices and Melting points in °C
82	2-Methylthio-4-dimethylamino-5-nitro-6-(pent-3'-yl-amino)-pyrimidine	45 — 47°
83	2-Methylthio-4-isopropylamino-5-nitro-6-(pent-3'-yl-amino)-pyrimidine	$n_D^{24}$ 1.6033
84	2-Methylthio-4-isopropylamino-5-nitro-6-cyclopentylamino-pyrimidine	72 — 74°
85	2-Methylthio-4-ethylamino-5-nitro-6-(N'-methylpiperazino)-pyrimidine	72 — 74°
86	2-Methylthio-4-ethylamino-5-nitro-6-pyrrolidino-pyrimidine	59 — 61°
87	2-Methylthio-4-ethylamino-5-nitro-6-morpholino-pyrimidine	65 — 70°
88	N,N-Dimethyl-N'-[2-methylthio-4-ethylamino-5-nitropyrimidin-6]-piperazonium-iodide	210° (decomp.)

## WHAT WE CLAIM IS:—

1. A 5-nitropyrimidine of the formula:



5 wherein

$R_1$  represents an alkyl group having from 2 to 6 carbon atoms, an alkenyl or alkynyl radical having from 3 to 5 carbon atoms, an alkoxyalkyl, alkylaminoalkyl or trialkylammonioalkyl radical having from 1 to 6 carbon atoms in each alkyl moiety, a hydroxyalkyl or cyanoalkyl radical having from 1 to 4 carbon atoms in the alkyl moiety, or a cycloalkyl group having from 3 to 6 carbon atoms and optionally substituted by methyl or ethyl,

$R_2$  and  $R_3$ , which may be the same or different, each represent a hydrogen atom, or an alkyl group having from 1 to 7 carbon atoms;

$R_4$  represents a hydrogen atom, an alkyl group having from 1 to 7 carbon atoms, or a cycloalkyl group having from 3 to 6 carbon atoms and optionally substituted by methyl or ethyl; and

$R_5$  represents an alkyl group having from 1 to 6 carbon atoms with the proviso that:

$R_1$  and  $R_2$  taken together and/or  $R_3$  and  $R_4$  taken together may represent a polymethylene group in which a methylene group may be replaced by an oxygen atom or a —NH— group or a group

&gt;N—R'

wherein R' stands for a  $C_1$ — $C_8$  alkyl group; or an acid addition salt thereof with an inorganic or organic acid or a quaternary salt thereof.

2. A 5-nitropyrimidine, or a salt thereof, according to claim 1 wherein  $R_1$  represents an alkyl group having from 2 to 6 carbon atoms, a cycloalkyl group having from 3 to 5 carbon atoms, or an alkenyl or alkynyl group having from 3 or 4 carbon atoms,

$R_2$  represents a hydrogen atom,

$R_3$  represents a hydrogen atom or a methyl group,

$R_4$  represents a hydrogen atom or a methyl, ethyl or isopropyl group, and

$R_5$  represents a methyl or an ethyl group.

3. A 5-nitropyrimidine, or a salt thereof, according to claim 1 wherein  $R_1$  represents a branched alkyl group having from 3 to 5 carbon atoms,

$R_2$  and  $R_3$  represent a hydrogen atom,

$R_4$  represents an ethyl or isopropyl group, and

$R_5$  represents a methyl group.

4. A 5-nitropyrimidine, or a salt thereof, according to claim 1 and specifically named herein.

5. 2 - Methylthio - 4 - ethylamino - 5-nitro - 6 - sec.butylamino - pyrimidine, or a salt thereof.

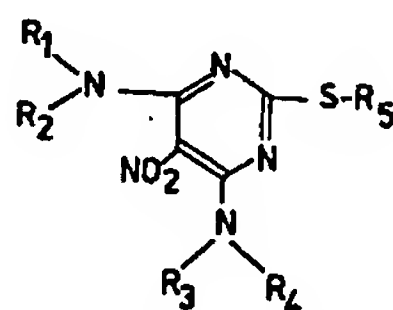
6. 2 - Methylthio - 4 - ethylamino - 5-nitro - 6 - (pent - 3' - yl-amino) - pyrimidine, or a salt thereof.

7. 2 - Methylthio - 4 - isopropylamino - 5 - nitro - 6 - sec.butylamino - pyrimidine, or a salt thereof.

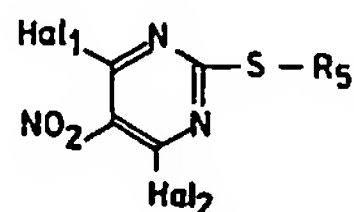
8. 2 - Methylthio - 4 - isopropylamino - 5-nitro - 6 - (pent - 3' - yl amino) - pyrimidine, or a salt thereof.

5 9. A 5-nitropyrimidine according to claim 1 substantially as hereinbefore described with reference to the Examples.

10. A process for the preparation of a 5-nitropyrimidine of the formula:



10 wherein R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> and R<sub>5</sub> are defined in claim 1, which process comprises exchanging the halogen atoms of a di-halopyrimidine of the formula:



15 wherein Hal<sub>1</sub> and Hal<sub>2</sub>, which may be the same or different, each represent a halogen atom successively with amines of the formula:



and



20

the reaction being effected at temperatures between -60°C and +120°C and in the presence of base.

25 11. A process according to claim 10 wherein the reaction is effected in a solvent or diluent.

12. A process according to claim 10 or 11

wherein the first halogen atom is exchanged at a temperature from -60°C to +20°C and the second halogen atom is exchanged at a temperature from +10°C to +50°C. 30

13. A process according to any of claims 10 to 12 wherein both halogen atoms exchanged are chlorine atoms.

14. A process according to claim 10 substantially as hereinbefore described with reference to the Examples. 35

15. A 5-nitropyrimidine whenever prepared by a process according to any of claims 10 to 14. 40

16. A plant growth regulating composition which comprises, as active ingredient, a 5-nitropyrimidine as claimed in any of claims 1 to 9 together with a solid extender, an aerosol propellant and/or a surface active agent. 45

17. A solid composition according to claim 16.

18. A composition according to claim 17 in the form of a granulate.

19. A composition according to claim 18 wherein the granules are coated or impregnated with the active ingredient. 50

20. A liquid composition according to claim 16 which comprises a surface active agent and/or an aerosol propellant. 55

21. A composition according to claim 16 in the form of a granulate, wettable powder, paste, or emulsion concentrate specifically described herein.

22. A method of regulating the growth of plants at a locus, which method comprises applying to the locus a growth-regulating amount of a compound according to any of claims 1 to 9. 60

23. A method according to claim 22 wherein the locus comprises crops and pre-emergence undesired plants, the application regulating the growth of the undesired plants. 65

24. A compound as claimed in claim 1 in a container which bears instructions for use of the compound in regulating the growth of plants at a locus. 70

Agents for the Applicants,

GALLAFENT & CO.,

Chartered Patent Agents,

8, Staple Inn, London, WC1V 7QH.